

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

TUFY KABBAS JUNIOR

OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS COM CONDUTIVIDADE MISTA ELETRÔNICA-
PROTÔNICA PARA CÁTODOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

PONTA GROSSA
2017

TUFY KABBAS JUNIOR

OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS COM CONDUTIVIDADE MISTA ELETRÔNICA-
PROTÔNICA PARA CÁTODOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de
Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa,
Área de Concentração: Desenvolvimento e
Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto
Co-orientador: Dr. Edson Cezar Grzebielucka

PONTA GROSSA
2017

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

K11 Kabbas Junior, Tufy

Obtenção de compósitos com
condutividade mista eletrônica-protônica
para cátodos de células a combustível/
Tufy Kabbas Junior. Ponta Grossa, 2017.
90f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e
Ciência de Materiais - Área de
Concentração: Desenvolvimento e
Caracterização de Materiais), Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz
Chinelatto.

Coorientador: Prof. Dr. Edson Cezar
Grzebielucka.

1.Célula a combustível. 2.Condutividade
Mista. 3.Cátodo. I.Chinelatto, Adilson
Luiz. II. Grzebielucka, Edson Cezar. III.
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Mestrado em Engenharia e Ciência de
Materiais. IV. T.

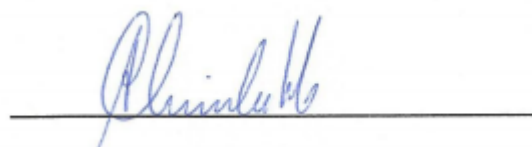
CDD: 621.312.429

TUFY KABBAS JUNIOR

OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS COM CONDUTIVIDADE MISTA ELETRÔNICA-
PROTÔNICA PARA CÁTODOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Engenharia e
Ciência de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de
Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 27 de janeiro de 2017.



Adilson Luiz Chinelatto

Doutor – UEPG



Francisco Carlos Serbena

Doutor – UEPG



Vania Caldas de Sousa

Doutora - UFRGS

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por todas as bênçãos e conquistas dessa caminhada;

Aos meus pais, pela força e paciência durante todo este percurso;

Ao Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto e ao Dr. Edson Cezar Grzebielucka, por todos os ensinamentos e esforços, que me ajudaram a chegar ao final desta conquista;

A CAPES e Fundação Araucária pelo apoio financeiro;

Ao LABMU pelas análises realizadas;

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desta pesquisa.

RESUMO

Devido à necessidade de se produzir energia limpa, uma alternativa que tem ganho destaque mundial são as células a combustível. As cerâmicas condutoras protônicas possuem uma temperatura de operação na faixa de 600 a 800°C, tornando-as especialmente interessantes para a fabricação de células a combustível. Desta forma, este trabalho teve por objetivo estudar a obtenção de perovisquitas com condutividade mista protônica-eletrônica para atuar como cátodos de células a combustível de óxido sólido com condutividade protônica. Estes compósitos foram produzidos utilizando-se mistura mecânica, da perovisquita $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-d}$ (BCZY), a qual possui condutividade protônica, com a perovisquita $\text{LaNi}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ (LNC), que possui condutividade eletrônica, nas proporções 25/75, 50/50 e 75/25, sinterizadas à 1400°C. Os compósitos 25/75 e 75/25 demonstraram ser apenas de um condutor eletrônico e iônico (íons oxigênio) respectivamente, não mostrando condutividade mista eletrônica-protônica. Já o compósito 50/50, através dos resultados obtidos através de mapeamento químico e espectroscopia de impedância, demonstram um provável aparecimento de condutividade mista protônica-eletrônica.

Palavras chave: Célula a combustível; Condutividade Mista; Cátodo.

ABSTRACT

Due to the need for clean energy, an alternative that has gained worldwide prominence are like fuel cells. As proton conductive ceramics have an operating temperature in the range of 600 to 800 ° C, making them especially interesting for a fuel cell manufacturing. In this way, the objective of this work was to study a peroxide production with mixed proton-electronic conductivity to update as cell cathodes a solid oxide fuel with proton conductivity. These composites are produced using the mechanical mixture from a quality database, which has electronic conductivity in the proportions 25/75, 50/50 and 75/25, sintered at 1400 ° C. The composite 25 / 75 and 75/25 showed to be only of an electronic and ionic conductor (oxygen ions), respectively, showing no mixed-protonic conductivity. The 50/50 composite, through the obtained results, leads to believe that the mixed proton-electronic conductivity occurred.

Keywords: Fuel cells; Mixed Conductivity; Cathode.

LISTA DE FIGURAS

Figura (3.1) - Matriz energética brasileira em 2015.....	15
Figura (3.2) - Matriz elétrica brasileira em 2015.....	15
Figura (3.3) - Esquema de uma célula a combustível.....	17
Figura (3.4) - Ilustração da seção transversal de uma célula a combustível.....	18
Figura (3.5) - Funcionamento de uma CaCOS.....	23
Figura (3.6) - Funcionamento de um CaCOS, com condutividade protônica.....	25
Figura (3.7) - Regiões de reação para diferentes tipos de eletrodos.....	26
Figura (3.8) - Célula unitária de uma perovisquita cúbica.....	31
Figura (3.9) - Representação bidimensional de cristais iônicos mostrando em (a) um defeito de Frenkel e em (b) um defeito de Schottky.....	31
Figura (4.1) – Fluxograma dos materiais e métodos.....	39
Figura (4.2) – Espectro de impedância.....	49
Figura (5.1) - Difratoograma de raios X, para a perovisquita BCZY calcinada a 900°C por 12h. Em azul as posições dos picos da fase BCZY e em vermelho as posições dos picos da fase BaCO ₃	52
Figura (5.2) - Difratoograma de raios X, para a perovisquita BCZY calcinada a 1400°C por 4h. Em azul as posições dos picos da fase BCZY e em vermelho as posições dos picos da fase Y _{0,4} Ce _{0,6} O ₂	53
Figura (5.3) - Análise de raios X, para a perovisquita LNC calcinada a 900°C por 12h.....	55
Figura (5.4) - Micrografias eletrônicas de varredura feitas com elétrons secundários dos pós da perovisquita BCZY, calcinado a 900°C por 12h.....	57
Figura (5.5) – Micrografias eletrônicas de varredura feitas com elétrons secundários dos pós da perovisquita LNC, calcinado a 900°C por 12h.....	58
Figura (5.6) – Resultados da espectroscopia no infravermelho, para a perovisquita BCZY.....	59
Figura (5.7) – Resultados da espectroscopia no infravermelho, para a perovisquita LNC.....	60
Figura (5.8) – Resultados dos ensaios de ATG durante o aquecimento em atmosfera de ar sintético.....	61
Figura (5.9) – Resultados dos ensaios de ATG durante o aquecimento em	

atmosfera de CO ₂	62
Figura (5.10) – Resultados dos ensaios de ATD durante o aquecimento em atmosfera de CO ₂	63
Figura (5.11) – Difratoograma de raios X, do compósito 25/75 sinterizado a 1400°C, com refinamento Rietveld.....	65
Figura (5.12) – Difratoograma de raios X, do compósito 50/50 sinterizado a 1400°C, com refinamento Rietveld.....	66
Figura (5.13) – Difratoograma de raios X, do compósito 75/25 sinterizado a 1400°C, com refinamento Rietveld.....	68
Figura (5.14) – Micrografia eletrônica de varredura feita com elétrons secundários do compósito 25/75 sinterizado a 1400°C. Amostra polida.....	70
Figura (5.15) – Micrografia eletrônica de varredura feita com elétrons secundários do compósito 50/50 sinterizado a 1400°C. Amostra polida.....	70
Figura (5.16) – Micrografia eletrônica de varredura feita com elétrons secundários do compósito 75/25 sinterizado a 1400°C. Amostra polida.....	71
Figura (5.17) – Micrografia eletrônica de varredura feita com elétrons secundários do compósito 25/75 sinterizado a 1400°C e mapeamento por EDS dos elementos La, Ni, Cr, Ba, Ce, Zr e Y.....	72
Figura (5.18) – Micrografia eletrônica de varredura feita com elétrons secundários do compósito 50/50 sinterizado a 1400°C e mapeamento por EDS dos elementos La, Ni, Cr, Ba, Ce, Zr e Y.....	73
Figura (5.19) – Micrografia eletrônica de varredura feita com elétrons secundários do compósito 75/25 sinterizado a 1400°C e mapeamento por EDS dos elementos La, Ni, Cr, Ba, Ce, Zr e Y.....	74
Figura (5.20) – Espectro de impedância apresentados no plano complexo para os compósitos, (a) 25/75, (b) 50/50 e (c) 75/25, realizadas a 400°C.....	76
Figura (5.21) – Diagrama de Arrhenius, para compósito 25/75. As medidas foram realizadas nas atmosferas de ar (H ₂ O) e ar (D ₂ O).....	78
Figura (5.22) – Diagrama de Arrhenius, para compósito 50/50. As medidas foram realizadas nas atmosferas de ar (H ₂ O) e ar (D ₂ O).....	79
Figura (5.23) – Diagrama de Arrhenius, para compósito 75/25. As medidas foram realizadas nas atmosferas de ar (H ₂ O) e ar (D ₂ O).....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela (4.1) - Reagentes utilizados para a produção da perovisquita BCZY.....	40
Tabela (4.2) - Reagentes utilizados para a produção da perovisquita LNC.....	40
Tabela (4.3) - Quantidades dos reagentes que foram utilizados para a produção de 10g de pó da perovisquita BCZY.....	41
Tabela (4.4) - Quantidades dos reagentes que foram utilizados para a produção de 10g de pó da perovisquita LNC.....	41
Tabela (5.1) – Parâmetros do refinamento do pó de BCZY calcinado a 900°C por 12h.....	54
Tabela (5.2) – Parâmetros do refinamento do pó de BCZY calcinado a 1400°C por 4h.....	54
Tabela (5.3) – Parâmetros do refinamento do pó de LNC calcinado a 900°C por 12h.....	56
Tabela (5.4) – Valores de densidade e porosidade aparente.....	64
Tabela (5.5) – Parâmetros do refinamento da composição 25/75 sinterizada a 1400°C.....	65
Tabela (5.6) – Parâmetros do refinamento da composição 50/50 sinterizada a 1400°C.....	67
Tabela (5.7) – Parâmetros do refinamento da composição 75/25 sinterizada a 1400°C.....	68
Tabela (5.8) – Valores das energias de ativação calculadas a partir da condutividade total dos compósitos.....	80
Tabela (5.9) – Valores das condutividades dos compósitos medidas a 600°C.....	80

LISTA DE SIGLAS

BCZY	$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$
BZY _x	$\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$
CaCOS	Célula a combustível de Óxido Sólido
CCA	Célula a Combustível Alcalina
CCAF	Célula a Combustível de Ácido Fosfórico
CCCF	Célula a Combustível de Carbonato Fundido
CCMP	Célula a Combustível de Membrana Polimérica
DRX	Difração de raios X
ATD	Análise Térmica Diferencial
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformação de Fourier
GDC	Céria dopada com gadolínio
H-CaCOS	Célula a combustível de Óxido Sólido de Condução Protônica
LNC	$\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$
LSM	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCFC	Protonic conductivity fuel cells
SDZ	Zircônia dopada com escândio
ATG	Análise Termogravimetria
YSZ	Zircônia estabilizada com Ítria

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVO	14
3 REVISÃO DA LITERATURA	15
3.1 Matriz energética – Brasil	15
3.2 Células a Combustível	16
3.2.1 Componentes da Célula a Combustível	17
3.2.2 Funcionamento da Célula a Combustível	17
3.2.3 Reações da Célula a Combustível	19
3.2.4 Tipos de Células	20
3.3 Célula a Combustível de Óxido Sólido	22
3.3.1 Histórico	22
3.3.2 Características Gerais das CaCOS	23
3.3.3 Eletrólitos	26
3.3.4 Cátodo	27
3.3.5 Ânodo	28
3.3.6 Interconectores e Seladores	29
3.4 Estrutura Perovisquita	30
3.5 Condutividade em materiais cerâmicos	32
3.5.1 Condutividade eletrônica	32
3.5.2 Condutividade iônica	32
3.5.3 Condutividade protônica	33
3.5.4 Condutividade mista	34
3.6 Estrutura $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	34
3.7 Estrutura $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$	36
3.8 Método Pechini	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 Fluxograma	39

4.2 Síntese dos Pós	40
4.3 Calcinação das Resinas	42
4.4 Caracterização das Resinas e dos Pós	42
4.4.1 Difração de raios X (DRX)	42
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
4.4.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformação de Fourier (FTIR)	44
4.5 Mistura dos Pós Calcinados	44
4.6 Medidas de Estabilidade na Presença de CO ₂	45
4.6.1 Análise Térmica Diferencial	45
4.6.2 Termogravimetria	45
4.7 Compactação dos Pós	46
4.8 Sinterização dos Pós Compactados	46
4.9 Caracterização das Amostras Sinterizadas	46
4.9.1 Difração de raios X (DRX)	46
4.9.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
4.9.3 Densidade Aparente e Porosidade Aparente	47
4.10 Determinação das Propriedades Elétricas	47
4.10.1 Medidas de Condutividade por Esp. de Impedância	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 Síntese dos Pós	52
5.2 Medidas de Estabilidade do Compósito na Presença de CO ₂	60
5.3 Caracterização Física e Microestrutural dos Compósito Sinterizados	63
5.4 Caracterização Elétrica dos Compósitos	74
6 CONCLUSÃO	81
7 TRABALHOS FUTUROS	83
8 REFERÊNCIAS	84

1. INTRODUÇÃO

Na obtenção de energia elétrica, existe também a geração de impactos ambientais, que devido à gravidade da questão, é um assunto que está em alta nos últimos anos. O principal fato está na relação, quantidade de energia gerada e a poluição causada pela mesma. O desenvolvimento de novas fontes tem ganhado grande destaque mundial, com objetivo de se desenvolver fontes de maior eficácia e menor produção de poluentes, minimizando assim estes impactos [1].

Devido à necessidade de uma tecnologia que produza energia mais limpa, uma alternativa que tem ganhado destaque no cenário mundial são as células a combustível. Elas destacam-se pela sua mínima restrição de localização, potencial de cogeração, capacidade de fornecer uma fonte de energia contínua e confiável e baixa geração de poluentes.

Dispositivos eletroquímicos capazes de converter energia de uma reação química em energia elétrica, é a melhor forma de se definir células a combustível. A célula a combustível é constituída por eletrodos (um ânodo e um cátodo), separados por um eletrólito. Os componentes são conectados a um circuito externo e, juntos, formam a célula a combustível. O eletrólito deve apresentar como principais características, ser denso para evitar o contato dos eletrodos e para permitir o fluxo de íons entre eles, além de impedir a mistura dos gases nos eletrodos. Já os eletrodos devem possuir a capacidade de condução eletrônica e apresentar estrutura porosa [2].

Existem seis modelos de células a combustível que operam em diferentes regimes de temperatura, incorporam diferentes materiais e diferem em suas características de performance e tolerância de combustível. São elas: célula alcalina; célula de membrana polimérica e célula de ácido fosfórico (células a combustível de baixa temperatura), célula de carbonatos fundidos, célula de óxidos sólidos e células a combustível de óxido sólido com condutividade protônica (células a combustível de alta temperatura), que se diferenciam entre si principalmente pelo eletrólito, pelo tipo de condutividade e pela temperatura de operação, mas apresentam mesmo objetivo, conversão de energia de uma reação química em energia elétrica, tendo como subproduto água e calor.

O diferencial das células a combustível de óxido sólido (CaCOS), está no fato delas serem constituídas por materiais cerâmicos, uso de materiais de baixo custo e ausência de líquidos envolvidos. Algumas exigências rigorosas na escolha de materiais e problemas de estabilidade e confiabilidade são causadas pela alta temperatura de operação (entre 700°C e 1000°C) [3].

As cerâmicas condutoras protônicas possuem uma temperatura de operação na faixa de 600 a 800°C, tornando-as especialmente interessantes para a fabricação de células a combustível. As cerâmicas protônicas mais conhecidas são as baseadas no BaCeO_3 e no BaZrO_3 . Uma maneira de alcançar boa estabilidade química e condutividade de prótons é preparar uma solução sólida entre cerato e zirconato substituindo a fração desejada das soluções sólidas para obter uma fase estável em atmosfera de CO_2 e em presença de umidade [4].

Materiais baseados em $\text{Ba}(\text{Ce,Zr,Y})\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) exibem condutividade protônica adequada, estabilidade química e física suficientes sobre uma ampla gama de condições relevantes para o funcionamento da célula. Isso se deve, as perovisquitas BaCeO_3 dopadas com Y_2O_3 apresentarem alta condutividade protônica e baixa energia de ativação em temperaturas intermediárias e que o zirconato de bário é quimicamente estável, mas tem baixa condutividade protônica quando utilizado puro. Porém ao ser dopado com ítrio (BZY) mostra elevada condutividade de prótons, porém baixa sinterabilidade [5].

Para um funcionamento mais eficiente, a célula a combustível deve possuir eletrodos que possuam condutividade mista protônica-eletrônicas. Isto pode ser conseguido utilizando-se compósitos, onde uma das fases possua condutividade protônica e a outra fase possua condutividade eletrônica [5].

Diversas técnicas têm sido utilizadas na síntese de pós ultrafinos, como por exemplo, o método de Pechini modificado, o qual foi utilizado neste trabalho. Este método utiliza de precursores poliméricos e foi desenvolvido para a preparação de pós de óxidos multicomponentes.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo estudar a obtenção e a caracterização física e química de perovisquitas com condutividade mista protônica-eletrônica para atuar como catodos em células a combustível de óxido sólido com condutividade protônica. Para isto foram estudados compósitos formados por misturas de materiais com condutividade protônica e materiais com condutividade eletrônica.

Este trabalho teve como objetivos específicos:

- Sintetizar e caracterizar pós de materiais condutores protônicos formados pelo $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-d}$ (BCZY) e pós de materiais condutores eletrônicos formado por $\text{LaNi}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ (LNC), os quais foram produzidos por meio do método Pechini modificado.
- Estudar a capacidade de formação de compósito entre o BCZY e o LNC, estudando a melhor relação entre as duas fases.
- Caracterizar a estrutura obtida na mistura das perovisquitas BCZY e LNC, utilizando técnicas de difração de raios X com refinamento Rietveld, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectrometria no Infravermelho, Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial.
- Caracterizar eletricamente para verificar a presença de condutividade mista protônica-eletrônica, por meio de Espectroscopia de Impedância.

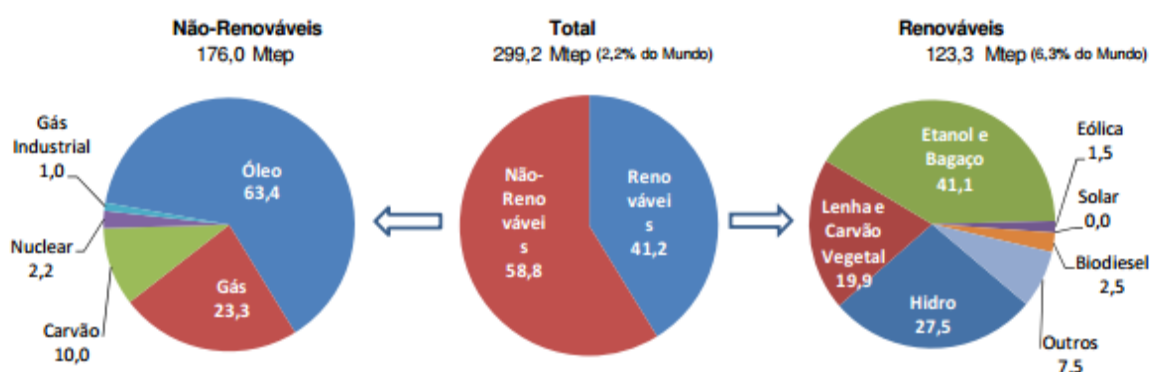
3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 A MATRIZ ENERGÉTICA NO BRASIL

Nos tempos atuais se busca obter formas inovadoras de geração de energia, que sejam mais ecológicas e com custo mais baixo. Para isso, é importante analisar como está distribuída as matrizes energética e elétrica no Brasil, Figura 3.1 e 3.2 [1].

Figura 3.1 - Matriz energética brasileira em 2015.

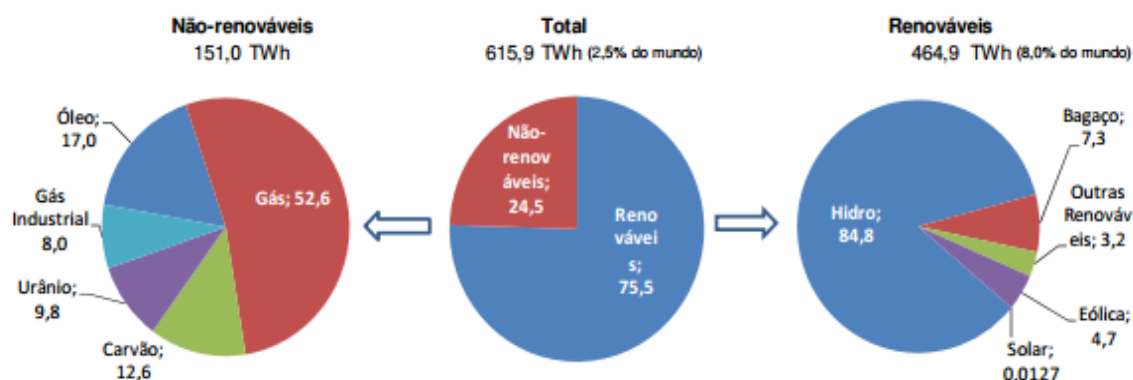
Matriz Energética no Brasil (%)



Fonte: N3E, **Energia no Mundo**, 2015 [1].

Figura 3.2 - Matriz elétrica brasileira em 2015.

Matriz Elétrica no Brasil (%)



Fonte: N3E, **Energia no Mundo**, 2015 [1].

Observando as figuras 3.1 e 3.2, nota-se que ainda existe uma grande dependência do petróleo, carvão e seus derivados na matriz energética. O grande

consumo deste tipo de combustível deve-se principalmente à frota de veículos rodando atualmente, e também à geração de energia elétrica em usinas termoelétricas.

Porém, a geração e emissão dos gases do efeito estufa e do aquecimento global é devido ao consumo destes materiais, fato que faz com que novas formas de geração de energia sejam buscadas atualmente. Com este mesmo objetivo, uma maior utilização de fontes de energia já consolidadas, como hidráulica e eólica também são de grande importância. Neste contexto, aparece o crescente estudo das células a combustível, que tem se intensificado, na busca de melhor eficiência e aproveitamento de uma maior gama de combustíveis, até mesmo de combustíveis fósseis, que podem ser utilizados de forma mais eficiente e com menor emissão de poluentes nestes dispositivos.

3.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos, capazes de converter combustíveis em energia elétrica através de reações eletroquímicas. Enquanto houver combustível para suprir as necessidades das reações químicas, o processo permanece ininterrupto. Esta característica é o que difere uma bateria comum de uma célula a combustível, pois a célula a combustível apenas catalisa as reações eletroquímicas e não é consumida durante o processo. Por outro lado, a bateria é consumida durante o processo de produção de energia elétrica [2]. Além disso, as células a combustível não têm seu funcionamento limitado pelo ciclo de Carnot [2,3].

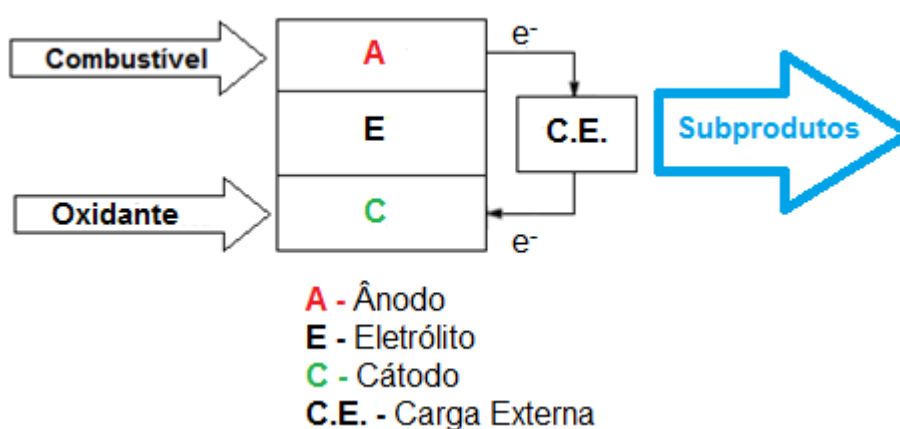
O fundamento inicial das células a combustível provém do princípio de que pode-se produzir energia elétrica através da reação entre hidrogênio e oxigênio, descoberta essa atribuída ao cientista inglês William Robert Grove, em 1839, quando ao construir um dispositivo, através do qual conseguiu realizar uma reação forçada e inversa da eletrólise, deu origem ao primeiro protótipo de célula a combustível. O projeto foi aperfeiçoado, novos materiais e formas de gerar energia elétrica foram desenvolvidos até se chegar ao que se conhece hoje [3,6].

3.2.1 COMPONENTES DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL

A célula a combustível é formada por dois eletrodos, um ânodo e um cátodo, separados por um eletrólito, que pode ser líquido ou sólido. Através de um circuito elétrico, estes componentes são conectados e, juntos, formam uma célula a combustível [7].

A Figura 3.3 ilustra esquematicamente uma célula a combustível.

Figura 3.3 – Esquema de uma célula a combustível



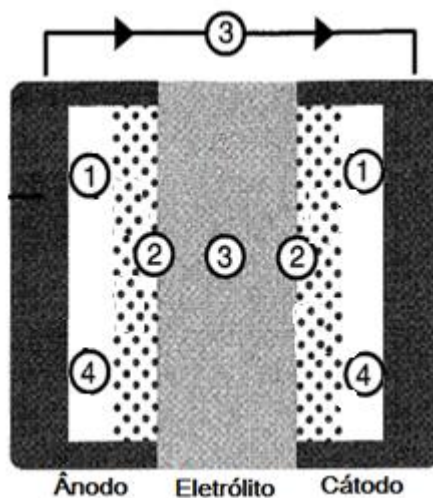
Fonte: Adaptado de MINH, N.Q., 1993 [7].

As células a combustível não operam individualmente. Ao contrário, elas podem ser configuradas em série, paralelo ou em circuito misto [7].

3.2.2 FUNCIONAMENTO DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL

A Figura 3.4 demonstra uma visão detalhada da seção transversal da célula a combustível. Com o auxílio da mesma é possível entender um pouco sobre as principais etapas de como ocorre a produção de eletricidade na célula a combustível.

Figura 3.4 – Ilustração da seção transversal de uma célula a combustível. Onde em (1) ocorre transporte de reagentes, (2) reações eletroquímicas, (3) condução iônica e (4) remoção do produto.



Fonte: Adaptado de MINH, N.Q., 1993 [7].

Etapa 1: Transporte de reagente - Deve ser realizada continuamente a alimentação com combustível (no ânodo) e oxidante (no cátodo) para que produza eletricidade. A demanda por reagentes é maior, quando a célula é mantida em alta corrente. O dispositivo ficará deficiente se não houver alimentação na velocidade necessária [7].

Etapa 2: Reação eletroquímica – Alta corrente de saída é decorrente de rápidas reações eletroquímicas, por outro lado reações eletroquímicas lentas, resultam em baixa energia de saída. Materiais com alta atividade catalítica são utilizados na maioria das vezes, para aumentar a velocidade e eficiência da reação, para se obter alta corrente de saída. No ânodo resumidamente ocorre a quebra da ligação por adsorção química da molécula de H_2 , enquanto no cátodo ocorre apenas o enfraquecimento da ligação oxigênio/oxigênio, também por adsorção química da molécula de O_2 . A escolha das regiões onde ocorrem as reações eletroquímicas e a escolha dos materiais com atividade catalítica para estas reações são fundamentais para um bom funcionamento das células a combustível [7,8].

Etapa 3: Condução iônica – Na etapa 2, ocorre o consumo ou produção de íons e elétrons através de reações eletroquímicas. Elétrons produzidos em um eletrodo devem ser consumidos no outro, o mesmo vale para os íons. Estes íons e elétrons devem ser transportados dos locais onde são gerados para os locais onde serão consumidos, para que se possa manter o balanço das cargas. O transporte

dos elétrons deve ocorrer nos eletrodos, assim estes devem possuir condutividade eletrônica. Como os elétrons são pequenos e possuem grande mobilidade o transporte de elétrons é fácil. Já por serem muito maiores que os elétrons, o transporte dos íons tende a ser mais difícil [7,9]. O eletrólito fornece esse caminho para que os íons possam fluir por meio de saltos nas vacâncias.

Uma significativa perda de desempenho ocorre devido à resistência no transporte iônico, reduzindo o desempenho da célula a combustível. Para minimizar esse problema, os eletrólitos das células a combustível são elaborados com materiais com alta condutividade iônica e com a menor espessura possível (5 – 30 μm) para diminuir a distância da condução iônica [9,10].

Etapa 4: Remoção do produto - Além da eletricidade, são produzidos também alguns subprodutos nas células a combustível. As células a combustíveis de $\text{H}_2\text{--O}_2$ geram água e as células a combustíveis de hidrocarboneto geram água e dióxido de carbono (CO_2). Estes produtos se acumulam ao longo do tempo e congestionam a célula a combustível, dificultando a reação entre novos combustíveis e oxidantes [11].

3.2.3 REAÇÕES DA CÉLULA A COMBUSTÍVEL

A obtenção de energia (processo) pode variar de acordo com o tipo de célula combustível utilizada, porém basicamente o princípio é o mesmo, que se resume em converter energia química diretamente em energia elétrica, com a obtenção de água e calor como subprodutos derivados da reação exotérmica [7,8]. Isto é possível devido às reações anódicas que fazem a ruptura das ligações químicas entre dois átomos de hidrogênio e catódica entre dois átomos de oxigênio.

As reações ocorrem nos eletrodos, sendo o polo negativo chamado de ânodo, o mesmo é alimentado pelo combustível e o polo positivo chamado de cátodo, é alimentado pelo oxidante. A pilha de Grove, em 1843, explorou a energia elétrica produzida por reações químicas simples destes elementos [8,12].

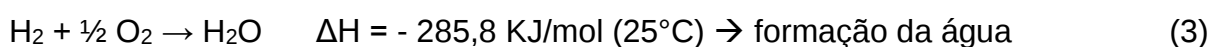
A primeira reação é de oxidação do H_2 e ocorre no ânodo da pilha de Grove, onde ocorre a quebra da molécula do hidrogênio [12].



A segunda reação é de redução do O_2 e ocorre no cátodo, os prótons, elétrons e as moléculas de oxigênio formam água e calor [12].



Na reação geral, é onde ocorre a determinação da formação da molécula da água, onde a variação da entalpia é negativa, o que caracteriza uma reação exotérmica [12].



O eletrólito é necessariamente denso para evitar o contato dos eletrodos (cátodo e ânodo), impedir a mistura do combustível e do gás oxidante e para permitir o fluxo de íons de um eletrodo para o outro, podendo ser um condutor de íons negativos ou positivos [13].

Os eletrodos ao contrário do eletrólito devem ser permeáveis ao combustível e ao oxidante (gases ou líquidos) a serem utilizados, isto é, devem ser condutores eletrônicos porosos para permitir que os gases cheguem até a interface com o eletrólito, apresentar boas propriedades catalíticas, para acelerar as reações, e ser impermeáveis ao eletrólito para que este não impeça o acesso dos gases à zona de reação [12].

Um fator determinante e limitador da operação da célula a combustível, é a temperatura, e a mesma é determinada pelo tipo de eletrólito envolvido [11].

Células a combustível de baixa temperatura exigem catalisadores de metais nobres para alcançar taxas de reação suficientes nos eletrodos e H_2 é o único combustível aceitável. Para as células a combustível de alta temperatura, os requisitos para a catálise são menos críticos e o número de possíveis combustíveis é maior [14].

3.2.4 - TIPOS DE CELULAS

Após o descobrimento e aperfeiçoamento da ideia, vários tipos de células a combustível foram desenvolvidos, utilizando diversos tipos de materiais que operam

em diferentes faixas de temperatura. Através desses materiais foi possível o desenvolvimento de seis tipos principais de células a combustível, são elas [2,15,16]:

- Células a combustível de ácido fosfórico (CCAF): (do inglês PAFC, *phosphoric acid fuel cell*): o eletrólito é de ácido fosfórico (90-100% de concentração), e opera na faixa de 160-200°C;
- Células a combustível de membrana polimérica (CCMP): (do inglês PEMFC, *polymer electrolyte membrane fuel cell*): o eletrólito é uma membrana polimérica, e opera na faixa de 80-90°C;
- Células a combustível alcalina (CCA): (do inglês AFC, *alkaline fuel cell*): o eletrólito é de hidróxido de potássio, e opera na faixa de 60-90 °C;
- Células a combustível de carbonato fundido (CCCF): (do inglês MCFC, *molten carbonate fuel cell*): o eletrólito é composto por carbonatos de lítio e potássio fundidos, e opera na faixa de 600-800°C;
- Células a combustível de óxido sólido (CaCOS): (do inglês SOFC, *solid oxide fuel cell*) o eletrólito e os eletrodos são formados por óxidos sólidos e opera a altas temperaturas, entre 800 e 1000°C.
- Células a combustível de óxido sólido com condutividade protônica (do inglês PCFC, *Protonic conductivity fuel cells*) eletrólito e os eletrodos são formados por óxidos sólidos e opera em temperaturas intermediárias, entre 600 e 800°C.

A termodinâmica prevê o funcionamento ideal da célula a combustível, porém a eficiência real da célula é sempre inferior ao ideal, devido às perdas que ocorrem na operação [2].

Um ponto negativo no desenvolvimento de células a combustível é o seu custo de fabricação, considerado alto o que acarreta na sua principal desvantagem. Por outro lado, existe muitas vantagens na utilização de células a combustível, como a não produção de ruídos, já que não há componentes em movimento; a eficiência do sistema, em comparação com outras fontes de energia; simplicidade, já que as

células a combustível não apresentam partes móveis; baixas emissões de gases se comparada com outras fontes, e emissão zero no caso do combustível ser o hidrogênio, onde o único subproduto será água [17].

As células a combustível de óxido sólido apresentam vantagens sobre os outros tipos de células a combustível, como por exemplo: permitem a utilização de outros combustíveis além do hidrogênio (como hidrocarbonetos, álcoois, etc) [3].

Porém, devido às altas temperaturas que esta célula trabalha, ainda existem problemas de incompatibilidade, baixa tolerância a variações nas condições de operação e baixa eficiência de combustível, que ainda é significativamente menor que o teórico. Sendo assim, as células a combustível de óxido sólido com condutividade protônica, têm sido grande foco de estudos na tentativa de se obter uma conformação ideal que permita a sua utilização em larga escala, devido à estas apresentarem menores temperaturas de operação, diminuindo assim os problemas envolvidos com este parâmetro [18,19].

3.3 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

3.3.1 HISTÓRICO

O desenvolvimento da ideia de células a combustível foi obtida no final do século XIX. O primeiro eletrólito sólido que atendeu as exigências para sua utilização em células a combustível de óxido sólido, foi desenvolvida por Walther Nernst, cientista alemão. Este propôs o chamado “massa de Nernst”, que se tratava de uma composição cerâmica composta por 85% em mol de ZrO_2 e 15% em mol de Y_2O_3 [3].

Através dos estudos realizados nesta área chegou-se à utilização dos eletrólitos sólidos modernos, compostos principalmente por ZrO_2 , ThO_2 , CeO_2 , entre outros. Utilizando dos conhecimentos obtidos nas pesquisas, foi possível a produção das primeiras células a combustível, nas décadas de 50 e 60 do século XX, quando pesquisadores em toda a Europa e nos Estados Unidos propuseram seus modelos de células a combustível; o primeiro relato sobre o uso de hidrocarbonetos como combustível aconteceu em 1962 [3,20]. Células acopladas com capacidade de produzir altos valores de potência, foram desenvolvidas nos anos 80. Em seguida, foram elaboradas as células a combustível de óxido sólido: compostas por um

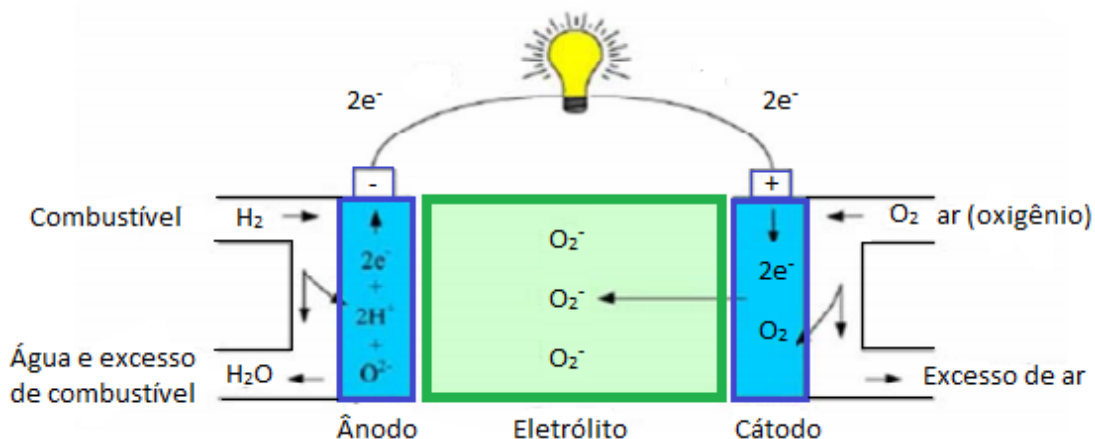
eletrólito sólido de Zircônia estabilizada com Ítria (YSZ), um cátodo de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (chamado LSM) e um ânodo composto de YSZ/Ni [3,20].

Também nos anos 80, Iwahara et al. [21,22], começou a demonstrar que certas perovisquitas apresentavam alta condutividade de prótons em temperaturas elevadas fazendo com que a comunidade científica tivesse grande interesse no estudo destes óxidos [23].

3.3.2 CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS CaCOS

As células CaCOS são dispositivos eletroquímicos compostos por eletrodos (cátodo e ânodo) sólidos e um eletrólito sólido (óxidos); não existem componentes móveis e líquidos na estrutura das células, e normalmente operam em altas temperaturas (entre 800 e 1000°C), temperatura essa responsável pelas reações que controlam o processo. Posicionados um de cada lado do eletrólito, os eletrodos não são consumidos durante a operação da célula. Mantendo o contato com o oxigênio, está o cátodo, já o ânodo mantém contato com o combustível [20,24], segundo mostra a figura 3.5.

Figura 3.5. Funcionamento de uma CaCOS.



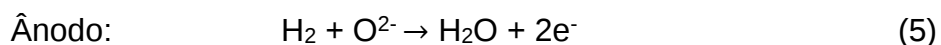
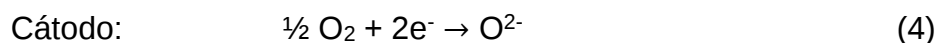
Fonte: Adaptado de ANDÚJAR, J. M.; 2009, 13, 2309. [25].

As células a combustível do tipo CaCOS convertem a energia produzida nas reações eletroquímicas que ocorrem entre um combustível e um gás oxidante, (reação nos eletrodos), em energia elétrica, fornecida para o circuito externo. O funcionamento de uma CaCOS baseia-se no fato de que quando uma molécula de

gás oxigênio entra em contato com o cátodo ela recebe elétrons deste, ionizando-se, e torna-se capaz de difundir através do eletrólito, até o outro lado, onde entrará em contato com o ânodo e com o combustível.

A reação entre os íons oxigênio e o combustível, ocorre no ânodo, gerando subprodutos (água ou dióxido de carbono) que são dependentes do combustível utilizado, e elétrons, que são transportados para o circuito externo, fornecendo assim a energia elétrica [20,24].

As reações do cátodo e do ânodo de uma CaCOS operando com hidrogênio estão representadas nas equações (4) e (5), respectivamente [2]:

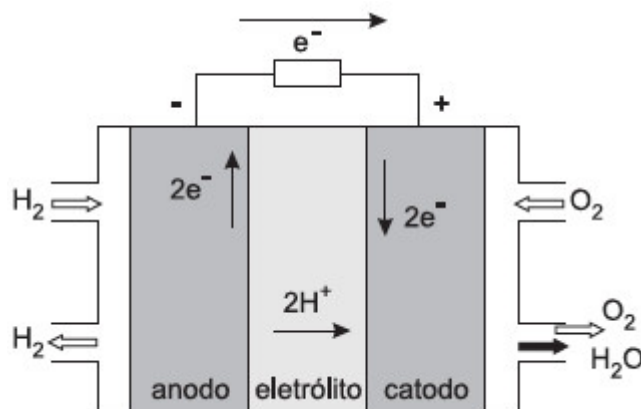


Uma das características das CaCOS é que estas são capazes de operar com vários combustíveis diferentes, como hidrogênio, hidrocarbonetos, etanol e outros combustíveis que forneçam fonte de hidrogênio ao sistema, e, também, não necessitam do uso de catalisadores de metais de alto custo, como platina. Porém existe limitações, sendo a principal, a estabilidade do ânodo (eletrodo em contato com o combustível) na presença dos combustíveis, além do custo de fabricação dos eletrólitos e eletrodos sólidos [2,20].

As células a combustível com condutividade protônica também convertem a energia produzida nas reações eletroquímicas que ocorrem entre um combustível e um gás oxidante, que neste caso é o hidrogênio e o oxigênio respectivamente [26].

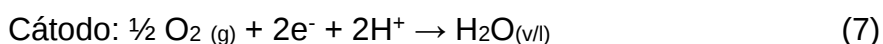
O funcionamento da célula a combustível com condutividade protônica se baseia na, oxidação do combustível no ânodo, redução do oxigênio no cátodo, fazendo com que os prótons de hidrogênio sejam conduzidos pelo eletrólito até o cátodo e os elétrons atravessem um circuito externo produzindo trabalho elétrico. Esquema este, representado na Figura 3.6.

Figura 3.6 - Funcionamento de uma CaCOS, com condutividade protônica.



Fonte: VILLULLAS, H. M; TICIANELLI, E. A; GONZALEZ, E. R. 2002 [27].

As reações químicas no ânodo e no cátodo da célula acima, estão representadas nas equações (6) e (7) respectivamente [26]:

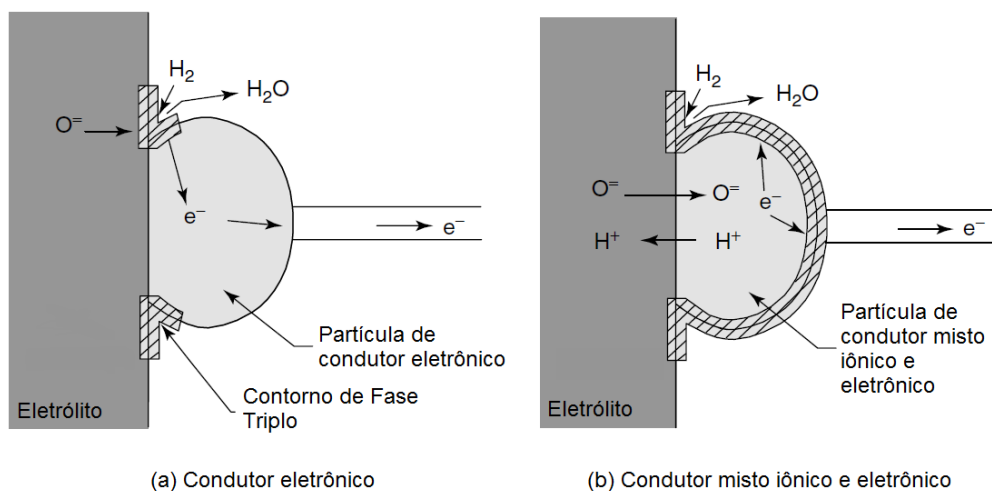


As reações eletroquímicas ocorrem no contato formado pelos pontos triplos (eletrodo – eletrólito – combustível), para eletrodos condutores eletrônicos. No caso de condutores mistos protônicos e eletrônicos, a região de reação é maximizada. Como se pode ver na Figura 3.7 [17].

Quando é utilizado como cátodo um condutor apenas eletrônico, e como eletrólito um condutor apenas iônico, a região de contato triplo se restringe à interface entre o cátodo e o eletrólito. Por essa razão, quando se deseja um melhor desempenho é empregado como cátodo uma mistura de condutor eletrônico e iônico. Dessa forma, as regiões de contato triplo se estendem aos locais em que há contato simultâneo do gás, dos grãos do condutor eletrônico e dos grãos do condutor iônico [17].

A dopagem (mistura) desses materiais é feita com o objetivo de otimizar as propriedades de condução eletrônica e iônica, minimizar a reatividade com o eletrólito e melhorar a compatibilidade do coeficiente de expansão térmica com os outros componentes da pilha [17].

Figura 3.7 - Regiões de reação para diferentes tipos de eletrodos: (a) condutor eletrônico, e (b) condutor misto iônico e eletrônico.



Fonte: LARMINIE, J.; DICKS, 2003 [17].

Para permitir o funcionamento do sistema que forma a célula, eletrólito, cátodo e ânodo, devem atender a alguns requisitos, que serão detalhados nos tópicos: eletrólito, cátodo e ânodo. Além deles, ainda compõem uma CaCOS outros dois componentes, que são os seladores e os interconectores.

3.3.3 ELETRÓLITO

O eletrólito deve manter a separação entre oxidantes e o combustível, além de se manter íntegro e estável, na presença tanto de atmosfera oxidante, quanto redutora. A célula deve permitir a ocorrência das reações eletroquímicas, através de uma condutividade iônica suficientemente alta, na temperatura de operação, além de apresentar uma baixa condutividade eletrônica, para que a corrente elétrica gerada na célula flua para o circuito externo [20,28].

Os eletrólitos de CaCOS devem apresentar algumas características específicas, que são [29]:

- Elevada condutividade iônica e baixa condutividade eletrônica;
- Estabilidade química na faixa de temperatura e no ambiente de operação;
- Compatibilidade com os outros componentes da célula (principalmente química e mecânica), para evitar bloqueios à difusão

dos íons nas interfaces entre estes componentes, além de suportar as tensões geradas pelos ciclos térmicos;

- Ser impermeável à passagem de gases durante a operação.

O principal material utilizado como eletrólito é a YSZ (zircônia estabilizada com ítria, do inglês *yttria-stabilized zirconia*); mas outros materiais também são utilizados, como a SDZ (zircônia dopada com escândio, do inglês *scandium-doped zirconia*) e GDC (céria dopada com gadolínio, do inglês *gadolinium-doped ceria*) [24].

Apresentando cerca de 8% em mol de Y_2O_3 como dopante na estrutura de ZrO_2 , os eletrólitos de YSZ são os mais estudados e também os mais adequados ao funcionamento das CaCOS. Apresentam estabilidade e inércia química excelente, e um dos maiores valores de tenacidade à fratura de todos os materiais cerâmicos. Sua condutividade iônica é alta em elevadas temperaturas ($2,0 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ a 1000°C), e apresenta condutividade eletrônica praticamente nula [2].

O condutor protônico zirconato de bário dopado com ítrio ($BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$, BZY_x) é um material promissor para a aplicação como eletrólito sólido em células a combustível operacional em temperaturas intermediárias (600 a 800°C). No entanto, sua natureza refratária (ponto de fusão $\sim 2600^\circ\text{C}$) faz com que para sua densificação, necessária para sua aplicação como eletrólito, sejam necessários altas temperaturas e longos tempos de tratamento térmico (1600 a 1800°C por 24 a 48h). Tais condições extremas causam um desvio da estequiometria do bário que afeta a química de defeitos do material e, conseqüentemente a diminuição da condutividade protônica do BZY_x. Portanto, o processamento desse eletrólito sólido em menores temperaturas, preservando sua estequiometria, formando uma microestrutura densa e com baixa resistividade inter-granular são os principais objetivos e desafios da comunidade científica [30].

3.3.4 CÁTODO

O cátodo é a interface entre o eletrólito e o oxidante (ar, oxigênio). As principais características que um cátodo deve apresentar são [2,20]:

- Possuir condutividade eletrônica ou mista (eletrônica e protônica);
- Apresentar atividade catalítica elevada para reduzir o oxigênio;
- Ser compatível com os outros componentes da célula;
- Ser estável na faixa de temperatura de operação;
- Ser poroso, para permitir que o oxidante chegue aos pontos de contatos triplos oxidante/eletrodo/eletrólito, lugares estes preferenciais para ocorrência das reações eletroquímicas;
- Possuir boa resistência mecânica, para resistir aos ciclos térmicos durante a operação da célula.

O material utilizado para fazer os primeiros cátodos era a platina, porém hoje em dia, usam-se os materiais cerâmicos que apresentam em sua composição lantânio, em uma estrutura perovisquita, sendo o exemplo mais comum o LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$) [28]. Os cátodos para CaCOS geralmente são materiais cerâmicos, devido estes ficarem expostos a ambientes oxidantes e altas temperaturas [2].

3.3.5 ÂNODO

Considerado como a interface entre o combustível e o eletrólito. Assim como o cátodo, o ânodo deve possuir estabilidade no meio em que opera, sendo esta uma condição muito importante já que este componente está diretamente em contato com o combustível [6], além de apresentar compatibilidade com os demais materiais que fazem parte da célula. As principais características que devem ser apresentadas pelo ânodo são [2,20,29]:

- Possuir condutividade eletrônica ou mista (eletrônica e protônica);
- Ser poroso a fim de possibilitar a difusão do combustível, para que este atinja a região de interface ânodo/eletrólito;
- Remover os subprodutos das reações eletroquímicas;
- Fornecer ao circuito externo os elétrons provenientes das reações;
- Ter estabilidade na faixa de temperatura de operação da célula, e na presença dos combustíveis, principalmente quando estes contêm carbono e enxofre;

O material mais eficiente para o uso como ânodo é um compósito metal/cerâmica (cermeto) composto de YSZ + Ni (zircônia parcialmente estabilizada com ítria mais níquel), sendo uma estrutura principal de YSZ porosa em cujos poros estão partículas de Ni metálico. A função da YSZ é impedir a sinterização do metal durante o processo; este, por sua vez, é responsável pela catálise das reações eletroquímicas e pelo transporte eletrônico do eletrodo para o circuito externo [20,28,29].

3.3.6 INTERCONECTORES E SELADORES

Para interconectores de CaCOS os materiais mais estudados são cromitas de terras raras, como cromita de lantânio (LaCrO_3) e cromita de ítrio (YCrO_3), que possuem estrutura perovisquita, e apresentam boa condutividade eletrônica, estabilidade tanto em atmosfera redutora (combustível) quanto oxidante, e compatibilidade com os outros componentes [31,32]. Os interconectores são a junção entre as células a combustível para a formação de um sistema, ou seja, o interconector está em contato com um cátodo e um ânodo, e são submetidos tanto à atmosfera oxidante do cátodo quanto à atmosfera redutora do ânodo, assim necessitando apresentar uma alta estabilidade em ambos os meios (oxidante e redutor) e a compatibilidade térmica com os eletrodos [31]. Também são usados como interconectores ligas metálicas à base de cromo, apresentando vantagens em relação a condutividade elétrica, impermeabilidade ao oxigênio e condutividade térmica. Porém, seu alto coeficiente de expansão térmica ainda limita seu uso como interconector [2].

Os seladores, como o nome já propõem são responsáveis por selar ou encapsular o sistema de células unitárias, assim mantendo o sistema fechado e impedido de apresentar perdas de corrente elétrica para o ambiente externo e curtos-circuitos. Para isso, é necessário que seja um isolador elétrico. Os seladores devem apresentar também características, como: compatibilidade térmica e química com os outros componentes, além de ser estável na presença do oxidante e do combustível; e também não deve molhar os outros componentes, para garantir que não seja infiltrado nos eletrodos porosos. Apresentando estas características, cermetos, vidros e vitrocerâmicas, são muito utilizados como materiais para a confecção de seladores; um problema da utilização de materiais vítreos é a

presença de metais alcalinos e alcalinos terrosos, que podem migrar para os eletrodos ou eletrólito em altas temperaturas [2,28].

Obter materiais estáveis para a utilização nos seladores acaba dificultando sua utilização, além disso, o uso de configurações tubulares para CaCOS está colocando os seladores em desuso [32].

3.4 ESTRUTURA PEROVISQUITA

O mineral perovisquita (CaTiO_3) foi descoberto em 1839 e nomeado por Gustav Rose em homenagem ao mineralogista russo Conde Lev Aleksevich Von Perovski [33].

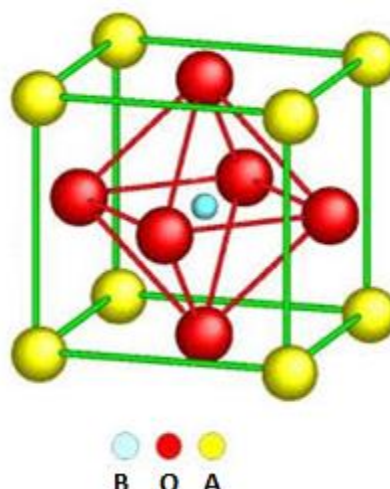
A perovisquita é um material cerâmico de engenharia com uma infinidade de aplicações que abrangem a contenção ambiental (encapsulamento resíduos radioativos), a área de comunicações (materiais ressonador dielétrico) e produção de energia (tecnologia CaCOS) [33].

A perovisquita apresenta estequiometria geral ABX_3 , sendo "A" e "B" cátions metálicos e "X" um ânion, geralmente o oxigênio [34]. Os óxidos tipo perovisquitas têm a fórmula geral $\text{ABO}_{3\pm\delta}$ onde A é um cátion de tamanho grande, coordenado a doze íons oxigênio, enquanto B é um cátion de tamanho menor, coordenado a seis íons oxigênio [35].

A estrutura ideal de ABO_3 deve levar em consideração as distâncias interatômicas A-O e B-O, isto é, o tamanho dos raios iônicos de A e B. Outra condição para formação da estrutura perovisquita é a eletroneutralidade, ou seja, a soma das cargas dos cátions deve ser igual à soma das cargas dos ânions oxigênio [36].

A Figura 3.8 ilustra uma célula unitária cúbica de ABO_3 , na qual os cátions A se localizam nos vértices (esferas amarelas), o cátion B ocupa o centro do cubo (esfera azul) e os ânions oxigênio (esferas vermelhas) se centralizam nas faces do cubo formando um octaedro [33].

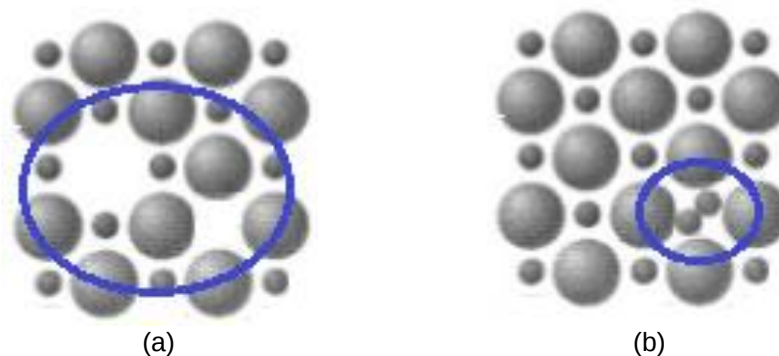
Figura 3.8 - Célula unitária de perovisquita cúbica.



Fonte: Adaptado de MARK, L., 2005 [33].

A estrutura de uma perovisquita ABO_3 pode ser modificada pela substituição (dopagem) parcial dos átomos dos sítios A e/ou B, passando a adquirir uma nova configuração $A_{(1-x)}A_xB_{(1-y)}B_yO_3$, na qual x e y representam o grau de substituição [35]. Esta não-estequiometria cria imperfeições ou defeitos na composição ideal ABO_3 [37]. A adição de cátions de menor valência no sítio A leva a uma mudança no estado de valência dos íons B e, faz com que o material gere vacâncias de oxigênio para manter a neutralidade eletrônica. Esses defeitos podem ser do tipo Schottky (quando o número de vacâncias de cátions é igual ao número de vacâncias de ânions) ou do tipo Frenkel (quando a vacância é formada após átomos ou íons deixarem o sítio normal para se tornarem intersticiais). A Figura 3.9 ilustra esses defeitos [38].

Figura 3.9 - Representação bidimensional de cristais iônicos mostrando em (a) um defeito de Schottky e em (b) um defeito de Frenkel



Fonte: Adaptado de GRANDINI, C. R. (Prof.) 2006 [39].

A não-estequiometria é mais frequente para o oxigênio do que para os cátions, deste modo as vacâncias neste sítio são responsáveis em grande parte pela mobilidade de oxigênio dentro da rede cristalina, produzindo condutividade iônica, característica fundamental para o eletrólito de CaCO_3 [35]. Em adição à condutividade de íons de oxigênio, as perovisquitas podem apresentar condutividade de prótons [34].

Além da condutividade iônica e protônica, as perovisquitas exibem diversas propriedades físicas interessantes como ferroeletricidade (BaTiO_3), ferromagnetismo (SrRuO_3) e condutividade térmica (LaCoO_3). Vários compostos possuem propriedades dielétricas [34,36].

3.5 CONDUTIVIDADE EM MATERIAIS CERÂMICOS

3.5.1 CONDUTIVIDADE ELETRÔNICA

Na condutividade eletrônica, apenas os elétrons que possuem energias maiores do que a energia de Fermi (E_f), energia para a qual a probabilidade de encontrar um elétron é de 0,5 [40] podem ser influenciados e acelerados na presença de um campo elétrico. Esses são os elétrons livres, que participam do processo de condução [41].

Outra região eletrônica carregada, conhecida como buraco, é encontrada nos semicondutores e isolantes. Os buracos possuem energias menores do que E_f e também participam na condução eletrônica [41].

3.5.2 CONDUTIVIDADE IÔNICA

Tanto os cátions quanto os ânions nos materiais iônicos possuem uma carga elétrica e, como consequência, eles são capazes de migrar ou de se difundir quando um campo elétrico está presente. O movimento iônico pode trazer uma grande contribuição para a condutividade em várias cerâmicas. Este é também o principal mecanismo de condução em sais iônicos, tais como os halogenetos [42].

A corrente elétrica é gerada pelo movimento resultante desses íons carregados e atua em conjunto com a corrente gerada pelo movimento dos elétrons. As migrações dos ânions e dos cátions se dão em direções opostas [41].

O movimento de espécies iônicas é proporcional à difusividade do material, a qual pode ser intrínseca ou extrínseca. Em temperaturas mais elevadas, a condutividade iônica aumenta, pois a mobilidade dos íons aumenta com o acréscimo das velocidades de difusão [43,44].

Além da condutividade de íons de oxigênio, algumas cerâmicas apresentam condutividade protônica [45], que é resultado da hidratação de vacâncias de oxigênio com defeitos OH^- . Estes defeitos são criados por exposição do material ao vapor de água a temperaturas elevadas. Esta exposição faz com que as vacâncias de oxigênio sejam preenchidas com moléculas de água, resultando na introdução de íons H^+ para dentro do material, os quais ficam associados aos íons de oxigênio, formando uma ligação de baixa energia entre estes átomos. Em temperaturas até aproximadamente 600°C , os prótons são capazes de migrar facilmente por difusão atômica dentro da estrutura, acima desta temperatura a maioria dos materiais de perovisquita não são capazes de conduzir prótons [34].

3.5.3 CONDUTIVIDADE PROTÔNICA

Na condutividade protônica, as células oxidam o combustível no ânodo e reduzem o oxigênio no cátodo fazendo com que os prótons de hidrogênio sejam conduzidos pelo eletrólito até o cátodo e os elétrons atravessem um circuito externo produzindo trabalho elétrico [26,46].

Primeiramente há a ruptura por adsorção química da molécula de hidrogênio (H_2) no ânodo, gerando dois prótons H^+ e dois elétrons, enquanto no cátodo ocorre o enfraquecimento da ligação da molécula de oxigênio (O_2) também por adsorção química. Os prótons são transportados através do eletrólito para o cátodo enquanto os elétrons circulam externamente para reagir com a molécula de oxigênio nos sítios ativos do cátodo, formando água e gerando calor e trabalho elétrico. A energia para iniciar esta ruptura é a mesma necessária para a formação destas moléculas diatômicas [26,46].

3.5.4 CONDUTIVIDADE MISTA

Ocorre quando o material exibe condutividade protônica e eletrônica, simultaneamente. O transporte do íon (H^+), através da membrana cerâmica, ocorre passando do lado de alimentação para o lado permeado e os elétrons são transportados no caminho contrário para manter a neutralidade eletrônica da membrana.

3.6 ESTRUTURA $Ba(Ce,Zr,Y)O_{3-\delta}$

As perovisquitas baseadas em $BaCeO_3$ dopadas com Y_2O_3 ou óxidos de lantanídeos apresentam alta condutividade protônica e baixa energia de ativação em temperaturas intermediárias [47], motivos pelos quais têm sido amplamente investigadas como os condutores de prótons para células a combustível de óxido sólido de condução protônica (H-CaCOS) [48]. No entanto, eles mostram fraca estabilidade química contra H_2O e CO_2 [49]. O Ce^{4+} pode ser reduzida para Ce^{3+} em atmosferas redutoras sob as condições de funcionamento da célula a combustível, resultando em condução eletrônica e provocando o curto-circuito interno, e assim, reduzindo a tensão da célula e diminuindo a sua eficiência [50].

Para aumentar a tensão da célula, a zircônia estabilizada é frequentemente utilizada como uma camada de bloqueio eletrônico para o eletrólito [51]. Os zirconatos são bastante estáveis, mas com baixa sinterabilidade [49]. O zirconato de bário é quimicamente estável, mas tem baixa condutividade protônica quando utilizado em sua forma pura [45]. Em contra partida, o zirconato de bário dopado com 20% em mol de Y_2O_3 (BZY) mostra elevada condutividade de prótons dentro dos grãos em temperatura abaixo de $600^\circ C$ [30]. Quanto maior o teor de Y, maior a concentração de prótons. Apesar do aumento na concentração de defeito, a condutividade diminui com o aumento da concentração de Y, devido à mobilidade dificultada e concentração de portadores de carga reduzida [30].

Porém, BZY mostra também baixa sinterabilidade, exigindo altas temperaturas de sinterização (acima de $1550^\circ C$) [49]. As condutividades mais altas apenas podem ser obtidas quando a sinterização ocorre em $1700^\circ C$. O grande volume de contornos de grãos em BZY sinterizados leva a uma condutividade total

muito menor do que no interior dos grãos. Várias abordagens têm sido investigadas para reduzir os contornos de grãos de BZY usando auxiliares de sinterização ou elementos dopantes trivalentes ao invés de ítrio [30].

Uma maneira de alcançar boa estabilidade química e condutividade de prótons é preparar uma solução sólida entre cerato e zirconato substituindo a fração desejada das soluções sólidas para se obter uma fase estável em atmosfera de CO_2 e em presença de umidade [45]. Vários estudos contendo misturas de pós de óxidos contendo bário, ítrio, cério e zircônia foram realizados por diversos métodos de síntese [45,49]. Recentemente, Liu et al. [52], relataram um novo condutor de prótons estável com composição $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. Esta composição exhibe tanto a condutividade de prótons adequada [52], como estabilidade química e física suficientes [53] para uma ampla gama de condições relevantes para o funcionamento da célula [54]. A melhoria significativa do desempenho foi observada durante testes à 600°C , indicando uma excelente estabilidade sob condição de funcionamento de células a combustível.

Já foram desenvolvidas H-CaCOS simétricas utilizando a composição deste estudo, $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ como eletrólito condutor de prótons e compósitos de LaCoO_3 (LC) infiltrado na estrutura porosa como cátodo. No entanto, deve notar-se que a temperatura de fabricação destes materiais ainda é muito elevada ($\sim 1350^\circ\text{C}$) [48]. É um dos principais desafios na comercialização de CaCOS é o de reduzir esse custo elevado [47]. A redução da temperatura de funcionamento de CaCOS para temperaturas intermediárias ou inferiores ($500\text{--}700^\circ\text{C}$) vai aumentar consideravelmente a seleção e a compatibilidade de materiais [54], diminuir o problema de vedação e reduzir o custo de fabricação, além de ser um pré-requisito fundamental para a sua aplicação em dispositivos portáteis [55] e prolongar a vida útil operacional [54].

O controle da síntese de pós e das diversas etapas de processamento pode produzir cerâmicas com altas densidades. Diversas técnicas, incluindo precursores nas três fases (sólida, líquida e vapor), têm sido utilizadas na síntese de pós ultrafinos [56].

Tao e Irvine [57] relataram um condutor protônico facilmente sinterizável e estável de $\text{BaCe}_{0,5}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,16}\text{Zn}_{0,04}\text{O}_{3-\delta}$ por dopagem de zinco. No entanto, há algumas desvantagens neste método, tal como a diferença de coeficiente de expansão

térmica com outros componentes e a incompatibilidade, que reduz a condutividade elétrica e auxilia na migração de elementos para os eletrodos [58].

É bem conhecido que a capacidade de sinterização dos materiais de eletrólito depende fortemente das características dos pós de partida e do processo de síntese. Atualmente, para preparar óxidos à base de cerato de bário, existem várias técnicas de síntese tais como o método de Pechini, deposição por laser de pulso (PLD) e processo de glicina-nitrato (PNB) [58].

3.7 ESTRUTURA $\text{La}(\text{Ni,Cr})\text{O}_3$

Uma das composições mais estudadas atualmente para utilização como eletrodo com condutividade eletrônica é a estrutura perovisquita proposta por Tao e Irvine [57], com composição $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, que apresenta desempenho comparável ao cermeto Ni/YSZ operando com hidrogênio como combustível, e é capaz de operar utilizando outros combustíveis, como o metano, sem sofrer os efeitos do coqueamento [57,59,60]. Porém, esta estrutura não é estável na presença de impurezas contendo enxofre, e em atmosferas redutoras apresenta baixa condutividade eletrônica [61].

Huang et al. [62] propuseram a composição $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{MoO}_{6-\delta}$, e verificaram que esta estrutura apresenta boa tolerância ao enxofre, além de apresentar bom desempenho utilizando hidrogênio e metano como combustíveis. Esta composição pode ser a primeira a ser capaz de operar de forma satisfatória utilizando gás natural como combustível [62].

Composições que contêm titânio têm sido estudadas porque os pares $\text{Ti}^{+3}/\text{Ti}^{+4}$ são estáveis o suficiente para serem mantidos nas condições redutoras do ânodo. A estrutura $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3+\delta}$ apresenta excesso de oxigênio, possuindo poucas vacâncias de oxigênio para a condução iônica; porém devido aos pares $\text{Ti}^{+3}/\text{Ti}^{+4}$ apresenta ótima condutividade eletrônica [63,64]. Porém, estas composições não apresentam desempenho satisfatório. Por isso, Ruiz-Morales et al. [65] propuseram a substituição de Ti por Ga e Mn, para que aumentasse a quantidade de vacâncias de oxigênio na estrutura, o que garantiu alto desempenho do sistema utilizando hidrogênio e metano como combustíveis.

Grieco *et al.* [66] estudaram a possibilidade de utilização de $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$ para produção de catalisadores para craqueamento de alcatrão, e mostraram que a estrutura se manteve estável na presença de compostos como naftaleno, fenol e hexadecano.

Grieco, Gervasio e Baldi [67] determinaram que após utilização destes catalisadores durante centenas de horas não foi verificado coqueamento, e as análises de difração de raios X mostraram que a estrutura perovisquita dos catalisadores estava intacta. Com relação à formação da fase perovisquita, estes autores determinaram que a temperatura ideal para o processo é 850°C , já que abaixo disso não se verifica a formação da fase perovisquita [67].

Zhang *et al.* [68] estudaram a estrutura perovisquita com composição $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x=0,1-1,0$), e mostraram que o aumento do teor de níquel favorece a formação de íons Cr^{4+} , o que aumenta a condutividade do sistema.

Heidi *et al.* [69] determinaram que a condutividade elétrica do sistema LaCrO_3 aumenta com a substituição de Cr por Ni, passando de um material com comportamento semicondutor para um material com comportamento condutor, sendo isso causado pela presença de íons Ni^{3+} . Esse aumento de condutividade também foi mostrado por Sfeir *et al.* [70] em seus estudos com CaCOS operando diretamente com metano (CH_4), mostrando que a substituição de Cr por Ni permite utilizar hidrocarbonetos como combustíveis. Nesse mesmo estudo, foi demonstrado que houve baixa incidência de coqueamento sobre o eletrodo, confirmando a possibilidade de utilização destes catalisadores como ânodo [70].

Para o sistema $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$, Vert *et al.* [71] concluíram que baixos teores de níquel já são suficientes para aumentar consideravelmente a condutividade do sistema, aumentando o desempenho da célula [71].

Yang [72] estudou o comportamento do sistema $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ através de análise estrutural pelo método de Rietveld, e determinou que a estrutura desta perovisquita é ortorrômbica para $x=0,5$.

De acordo com Stojanović *et al.* [73], materiais com estrutura perovisquita com composição $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ produzidos através do método Pechini apresentam área superficial específica na faixa de $2-9 \text{ m}^2/\text{g}$ e são monofásicas, com estrutura ortorrômbica. Além disso, não apresenta redução do níquel para níquel metálico em temperaturas abaixo de 900°C quando em atmosfera redutora [73]. A estrutura

obtida apresenta alta atividade catalítica, ao passo que preserva a estabilidade em atmosfera redutora inerente da estrutura LaCrO_3 [74].

3.8 MÉTODO PECHINI

O método Pechini foi descrito por Maggio P. Pechini em 1967 [75], baseando-se na obtenção de pós cerâmicos através de precursores de caráter orgânicos.

No método original, Pechini utilizou um ácido alfa-hidroxicarboxílico (como o ácido cítrico), quelante de cátions metálicos (provenientes de sais como nitratos, carbonatos, etc.). Na presença de um poliálcool (como o etilenoglicol), os quelatos reagem formando ésteres orgânicos e água como subproduto. Através do aquecimento, ocorre uma reação de poliesterificação formando um sal homogêneo, formado de uma matriz orgânica, apresentando cátions metálicos homogeneamente distribuídos através dela.

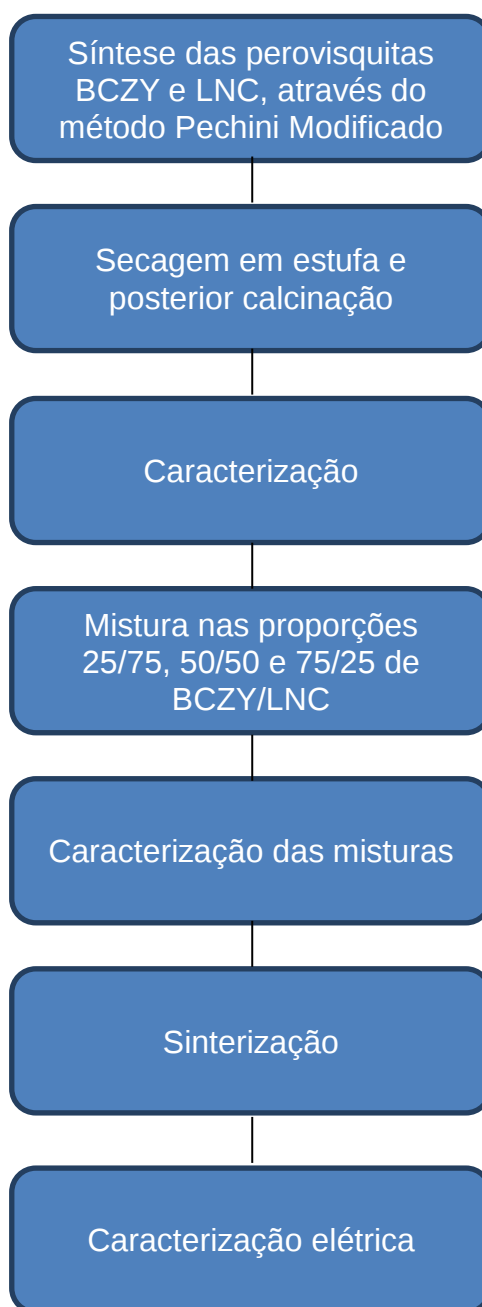
Após os solventes e gases residuais serem eliminados, o resultado da reação é uma resina polimérica intermediária. Através de calcinação, a fração polimérica é eliminada, resultando no composto desejado [75].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 FLUXOGRAMA

Na Figura 4.1, é apresentado o fluxograma que resume os materiais e métodos utilizados no trabalho e que serão descritos nos tópicos seguintes.

Figura 4.1 – Fluxograma dos materiais e métodos.



Fonte: O autor.

4.2 SÍNTESE DOS PÓS

Neste trabalho foram sintetizadas perovisquitas com composição $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,85}$ (BCZY) e $\text{LaNi}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ (LNC). Para a síntese dos pós das perovisquitas foi utilizado o Método Pechini Modificado. Os reagentes utilizados nas sínteses dos pós são listados nas Tabelas 4.1 e 4.2. Os pós de cada perovisquita foram sintetizados separadamente.

Tabela 4.1 – Reagentes utilizados para a síntese da perovisquita BCZY.

Reagentes	Marca	Grau de Pureza
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Vetec	99%
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Vetec	95,5%
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec	95,5%
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99,9%

Fonte: O autor.

Tabela 4.2 – Reagentes utilizados para a síntese da perovisquita LNC.

Reagentes	Marca	Grau de Pureza
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99%
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99%
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec	97%

Fonte: O autor.

Foram realizados cálculos estequiométricos necessários para se obter 10g de cada composição das perovisquitas BCZY e LNC. As quantidades de reagentes utilizadas são apresentadas nas tabelas 4.3 e 4.4.

Tabela 4.3 – Quantidades dos reagentes que foram utilizados para a produção de 10g de pó da perovisquita BCZY.

Reagentes	Quantidade (g)
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	9,8988
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	7,9882
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,0721
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,3521

Fonte: O autor.

Tabela 4.4 - Quantidades dos reagentes que foram utilizados para a produção de 10g de pó da perovisquita LNC.

Reagentes	Quantidade (g)
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	17,750
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	8,200
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,960

Fonte: O autor.

Para a síntese foi utilizado etilenoglicol e ácido cítrico em uma relação molar de 5:1, respectivamente. Foram utilizados 40g de etilenoglicol mais ácido cítrico para cada 10g de pó de BCZY, e 20g de etilenoglicol mais ácido cítrico para cada 10g de LNC. Assim, foram utilizados 23,8504g de etilenoglicol e 16,1496g de ácido cítrico para a composição BCZY, e 12,730g de etilenoglicol e 8,610 g de ácido cítrico para a composição LNC. As quantidades de etilenoglicol, ácido cítrico e a quantidade de água utilizadas nesta dissertação foram determinadas em trabalho prévio do grupo [76].

Os reagentes foram então dissolvidos um a um em 100ml água sob aquecimento de aproximadamente 80°C, até a formação da resina. Formada a

resina, a mesma foi colocada em estufa a 100°C por 24 horas para eliminação do excesso de água.

4.3 CALCINAÇÃO DAS RESINAS

As resinas foram calcinadas em um forno tipo mufla EDG 3P-S com taxa de aquecimento de 10°C/minuto e resfriamento natural ao ar.

As primeiras calcinações foram feitas no próprio béquer onde ocorreram formação das resinas, à 350°C por 4 horas com o objetivo de retirar a água estrutural e a maioria dos compostos orgânicos. Já a segunda calcinação foi realizada a 900°C por 12 horas, com objetivo de eliminar os demais constituintes orgânicos e a formação da fase desejada. Embora o programa de calcinação utilizado seja o mesmo para todas as sínteses, cada perovisquita foi calcinada separadamente [76].

A composição BCZY foi calcinada também a 1400°C por 4h.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS E DOS PÓS

Os pós provenientes de cada calcinação, foram caracterizados por DRX, MEV e FTIR.

4.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Para a identificação das fases presentes após as sínteses dos pós foram realizados ensaios de difração de raios X. Os espectros de difração de raios X foram obtidos em um difratômetro modelo Ultima IV da Rigaku com radiação $K\alpha$ (Cu) = 1,54060 Å, em um intervalo de variação angular de 2θ de 5° a 90° com passo de 0,002° e com tempo de aquisição de 4 segundos.

Para a identificação estrutural das fases obtidas foram realizados refinamentos de Rietveld.

O método de Rietveld é baseado na construção de um padrão de difração (de nêutrons ou raios X) calculado, de acordo com o modelo estrutural. O modelo estrutural trabalha com parâmetros estruturais e instrumentais.

Parâmetros estruturais são aqueles que compõem a estrutura cristalina, tais como coordenadas atômicas na célula unitária, vibração térmica, densidade ocupacional das posições atômicas, dimensões e ângulos da célula unitária.

Parâmetros instrumentais são parâmetros do perfil das reflexões (largura, assimetria e forma), parâmetros globais que englobam o comprimento de onda, intensidade e correção da orientação preferencial dos cristalitos da amostra. Este método precisa previamente dos dados da estrutura cristalina para toda a fase envolvida na mistura [77].

O padrão calculado é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos, tais como:

- simetria do grupo espacial;
- posições atômicas;
- posições de ocupação e
- parâmetros de rede.

O padrão calculado, ao se ajustar ao padrão observado, fornece dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração [77].

O refinamento Rietveld utiliza os índices R como critérios para quantificar a qualidade do refinamento realizado. Sendo o índice R_p o fator de perfil, R_{wp} o fator de perfil ponderado, R_{exp} o fator esperado, R_B a qualidade da estrutura proposta para o perfil de difração obtido para a reflexão de Bragg e χ^2 , a qualidade de ajuste [78].

Neste trabalho o refinamento foi feito utilizando o programa FullProff [79].

4.4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURRA (MEV)

Para a observação da morfologia das partículas dos pós obtidos foi utilizada microscopia eletrônica de varredura. Para estas observações, os pós calcinados foram colocados em suspensão em álcool isopropílico e gotejados sobre o suporte polido. As observações foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550. Os pós de LNC não necessitaram de recobrimento com Au pois estes pós já possuem boa condutividade eletrônica a temperatura ambiente. Os pós de composição BCZY necessitaram de recobrimento com Au.

4.4.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMAÇÃO DE FOURIER (FTIR)

Para verificar a eliminação da fase orgânica nas calcinações, foram realizadas medidas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

A técnica de FTIR baseia-se na passagem de um feixe monocromático de luz infravermelha através da amostra, coletando assim, na faixa de comprimento de onda desejado, os dados de absorção. Para análise destes dados utiliza-se a transformada de Fourier, obtendo-se um interferograma que mostra as interações detectadas na amostra [80].

Ligações químicas de substâncias apresentam frequências de vibrações específicas, as quais são correlacionadas com níveis de energia da molécula, denominados, de níveis vibracionais. Frequências essas que são dependentes da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibracional [81].

As medidas foram realizadas no equipamento da marca Thermo Electro Corporation, modelo Nicolet 4700 Ft-IR no intervalo de frequência de 400–4000 cm^{-1} resolução 2 cm^{-1} e 32 varreduras. Os corpos de prova foram preparados de acordo com a técnica de disco prensado com 98% em peso de KBr.

4.5 MISTURA DOS PÓS CALCINADOS

Para se obter os compósitos com condutividade mistas foram feitas misturas dos pós BCZY e LNC, já calcinados a 900°C, em 3 proporções. As misturas das perovisquitas foram feitas por mistura mecânica em almofariz com pequena quantidade de álcool isopropílico.

Foram utilizadas as seguintes proporções em peso: 25/75, 50/50 e 75/25 respectivamente para BCZY e LNC.

4.6 MEDIDAS DE ESTABILIDADE NA PRESENÇA DE CO₂

Foram realizadas medidas de Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica nos pós dos compósitos para determinação da estabilidade na presença de CO₂. Por se tratar de um material utilizado como eletrodo, o mesmo deve apresentar caminhos que possibilitem a passagem dos condutores de carga pelo material. Um problema que pode afetar essa passagem dos transportadores é a instabilidade química dos materiais utilizados (por exemplo BaCeO₃) que podem reagir com CO₂ ou vapor de água, formando carbonatos (~1150°C) e hidróxidos (~400°C) respectivamente [82,83].

As análises térmicas foram feitas em um equipamento da marca NETZSCH modelo STA 409. Para as análises foram realizados tratamentos de aquecimento até 1000°C, seguido de resfriamento até 50°C em atmosfera de ar sintético. Este tratamento foi realizado para eliminar a presença de água estrutural. A análise de estabilidade foi realizada em aquecimento até 1200°C em atmosfera de CO₂.

4.6.1 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

Análise Térmica Diferencial (ATD) mede a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (referência), quando ambas são submetidas a um programa controlado de temperatura [84]. Mudanças da temperatura da amostra são ocasionadas pelas transições ou reações entálpicas (endotérmica ou exotérmica) devido a mudanças de fase, fusão, vaporização, reações de desidratação, oxidação, reações de redução entre outras. As mudanças de temperatura ocorridas durante estas variações físico e/ou químicas são detectadas pelo método diferencial.

4.6.2 TERMOGRAVIMETRIA

Na termogravimetria ou análise termogravimétrica (ATG) uma pequena quantidade da amostra (entre 5 e 20 mg) é colocada em um cadinho. Esse cadinho é colocado sobre uma termobalança e ambos são levados para o forno. Através de um termopar é possível determinar a temperatura da amostra. O forno é ligado e a termobalança mede a variação de massa da amostra. O termopar e a termobalança

são ligados diretamente em um computador que processa os dados fornecendo o termograma [85,86].

4.7 COMPACTAÇÃO DOS PÓS

Para a confecção dos corpos de prova para sinterização, os pós foram compactados utilizando um molde de aço com diâmetro interno de 13 mm, o qual foi lubrificado com ácido oleico. As amostras foram compactadas utilizando máquina de ensaio Shimadzu AG-I 300KN, com a pressão de 72,3 Mpa (9650 N) com velocidade de 1 mm/min.

4.8 SINTERIZAÇÃO DOS PÓS COMPACTADOS

As pastilhas de BCZY e LNC foram sinterizadas separadamente em forno BOX LINDBERG BLUE M, tendo como espessura 0,28 cm e diâmetro de 0,33 cm. A temperatura de sinterização foi de 1400°C com patamar de 4 horas. As taxas de aquecimento e de resfriamento foram de 10 °C/minuto.

4.9 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

As amostras já sinterizadas, foram caracterizadas por DRX, MEV, Densidade/ Porosidade Aparente e caracterização elétrica utilizando Espectroscopia de Impedância.

4.9.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Para a identificação das fases presentes após as sinterizações foram realizados ensaios de difração de raios X. Os espectros de difração de raios X foram obtidos em um difratômetro modelo Ultima IV da Rigaku com radiação $K\alpha$ (Cu) = 1,54060 Å, em um intervalo de variação angular de 2θ de 5° a 90° com passo de 0,002° e com tempo de aquisição de 4 segundos. Para a identificação estrutural das fases obtidas foram realizados refinamentos de Rietveld utilizando o programa FullProff.

4.9.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para observar as microestruturas das amostras sinterizadas foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura modelo Mira 3 da marca TESCAN, utilizando feixe de elétrons secundários e retroespalhados. Para as observações as amostras foram lixadas, polidas e atacadas termicamente a 50°C, abaixo da temperatura de sinterização. Foram também observadas amostras fraturadas. Tanto as amostras polidas quanto as amostras faturadas foram recobertas com Au.

4.9.3 DENSIDADE APARENTE E POROSIDADE APARENTE

Para estas medidas foi utilizado Princípio de Arquimedes [86]. Para determinar a densidade (D_C) e porosidade aparente (P_A) foram utilizadas as equações (1) e (2), onde M_U é a massa úmida, M_S é a massa seca, M_I é a massa imersa e ρ_L é a densidade do líquido. Para a determinação das massas foi utilizado uma balança analítica.

$$D_C = \frac{M_S}{M_U - M_I} \rho_L \quad (1)$$

$$P_A = \left[\frac{M_U - M_S}{M_U - M_I} \right] \times 100 \quad (2)$$

4.10 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS

4.10.1 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

De uma maneira geral, a técnica de medida consiste em colocar a amostra do material sob investigação entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e

observar a resposta resultante. Vários tipos de estímulo podem ser considerados, no entanto o mais comum ou o procedimento padrão, é utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal, e medir as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência.

Os gráficos da parte real e da parte imaginária da impedância em função da frequência compõem o espectro de impedância para aquele dispositivo formado com a amostra do material e os dois eletrodos [88]. Com os equipamentos comerciais disponíveis, essas medidas são feitas automaticamente numa faixa de frequência que vai desde 10 μHz até 32 MHz [88]. Os parâmetros derivados de um espectro de frequência situam-se geralmente em duas categorias: a) aqueles pertinentes ao material em si, tais como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, concentração de equilíbrio de cargas, taxa de geração/recombinação de cargas e b) aqueles pertinentes a uma interface entre o material e o eletrodo, tais como capacitância da região interfacial, coeficiente de difusão, injeção e acumulação de carga, por exemplo.

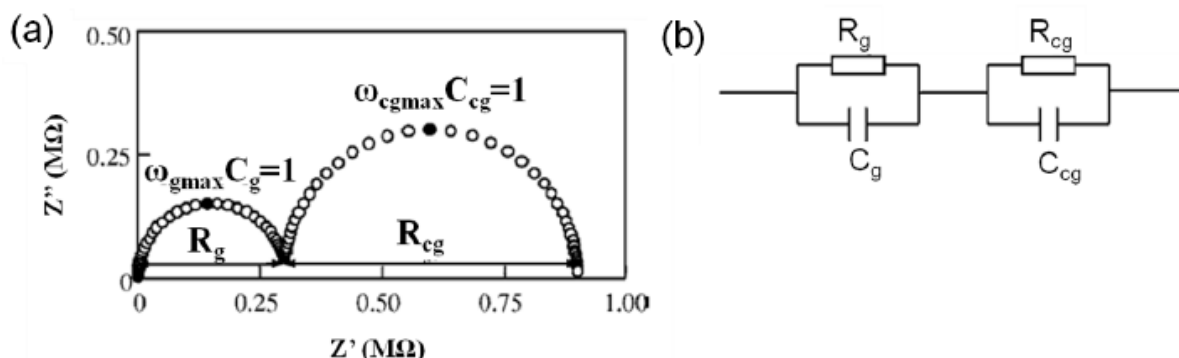
A cada semicírculo do diagrama complexo, está associado um elemento resistivo e um elemento capacitivo, onde, a parte resistiva corresponde a parte real e a parte capacitiva corresponde a parte imaginária. Podem ser determinados com a técnica, além da impedância (Z): o módulo (M), admitância (Y), permissividade elétrica (ϵ), condutividade (σ), resistividade (ρ) e tangente de perda ($\tan \delta$) [88]. A equação (3) mostra uma a impedância em função da frequência, na qual $Z^*(\omega)$ é a impedância complexa do material e ω é a frequência da tensão aplicada. Já a dependência da parte real e da parte imaginária da impedância em função da resistência elétrica e capacitância do interior do grão e do contorno de grão, é representada na equação (4).

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (3)$$

$$Z' = \frac{R_{\text{grão}}}{1 + (\omega R_{\text{grão}} C_{\text{grão}})^2} + \frac{R_{\text{contorno}}}{1 + (\omega R_{\text{contorno}} C_{\text{contorno}})^2} \quad (4)$$

No plano complexo os semicírculos, como o da Figura 4.1 (a), permitem que sejam determinados parâmetros como R e C que possibilitam à avaliação de quantidades físicas importantes no estudo de propriedades elétricas e dielétricas dos materiais, como condutividade, tempo de relaxação, capacitância interfacial, permissividade dielétrica e taxas de reação. A Figura 4.1 (b) mostra um circuito muito utilizado, como circuito equivalente em que o interior do grão (R_g e C_g) e o seu contorno (R_{cg} e C_{cg}) são representados por simples circuitos RC em paralelo ligados em série [88]. O comportamento ideal de Debye, não está presente na maioria das amostras, Figura 4.2. Nos modelos experimentais, os arcos estão achatados com os seus centros deslocados abaixo do eixo real, o que geralmente está associado a uma distribuição de frequências de medida (ω_0). A separação dos arcos depende da diferença entre as suas constantes de tempo associadas (τ_0), onde $\tau_0 = \omega_0^{-1} = RC$ para cada elemento RC paralelo.

Figura 4.2. Espectro de impedância idealizado (a) e o circuito equivalente associado (b).



Fonte: E. BARSOUKOV and J.R. MACDONALD, 2005 [88].

Só é possível separar de forma distinta as contribuições de grão e contorno de grão em um diagrama complexo quando as frequências de medida também são distintas para cada processo em pelo menos duas ordens de grandeza. Do contrário, ocorrerá uma superposição dos processos, o que impossibilitará a separação. Para organizar dados de Espectroscopia de Impedância não ideal, a capacitância é substituída por um elemento de fase constante (*“Constant Phase Element”* - CPE). Um CPE tem uma impedância (Z_{CPE}^*) definida por:

$$Z_{CPE}^* = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad (5)$$

Onde: Q = pseudo-capacitância e n = defasamento do semicírculo do comportamento ideal. O valor de n varia entre 0 e 1, sendo o valor 1 onde o CPE se comporta como um capacitor normal. A capacitância real C é obtida em relação à pseudo-capacitância Q . Para isso utilizam-se as frequências de medida (ω_o):

$$\omega_o = \frac{1}{(RQ)^{\frac{1}{n}}} \quad (6)$$

sendo que ω_o depende da capacitância real C ($\omega_o^{-1} = RC$), está pode ser obtida através de Q e n pela equação (7) [88]:

$$C = R^{\left(\frac{1-n}{n}\right)} Q^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (7)$$

Em cerâmicas a resistência elétrica total é obtida pelo somatório em série das resistências iônicas do grão e do contorno de grão, sendo o contorno de grão muito mais resistivo do que o grão. A energia de ativação do grão também é menor do que a do contorno de grão, o que torna importante buscar maneiras de aumentar sua condutividade iônica, já que ele contribui para a condutividade total, principalmente para temperaturas intermediárias de operação, na faixa de 600°C [88].

Nesse presente trabalho, para a análise de espectroscopia de impedância utilizou-se 300mV com frequência de 1Hz a 1MHz e para o cálculo de energia de ativação (E_a) foi utilizado o diagrama de Arrhenius ($\ln \sigma T \times 1000/T$) obtendo-se uma reta. A inclinação da reta é o negativo da energia de ativação dividida por 1000 vezes a constante de Boltzmann.

A espectroscopia de impedância na obtenção de características elétricas de um material, demonstra-se muito eficaz, tendo em vista todas as possibilidades de

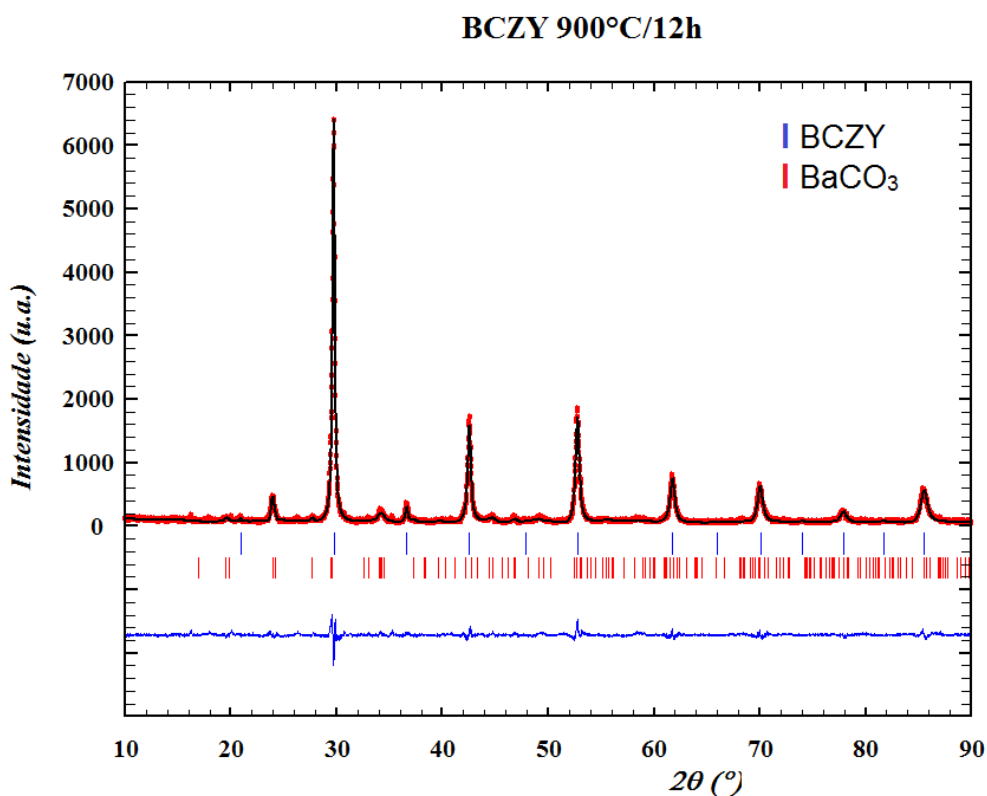
informações possíveis através de correlações obtidas a partir de simples valores de resistência e capacitância, como descrito neste capítulo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DOS PÓS

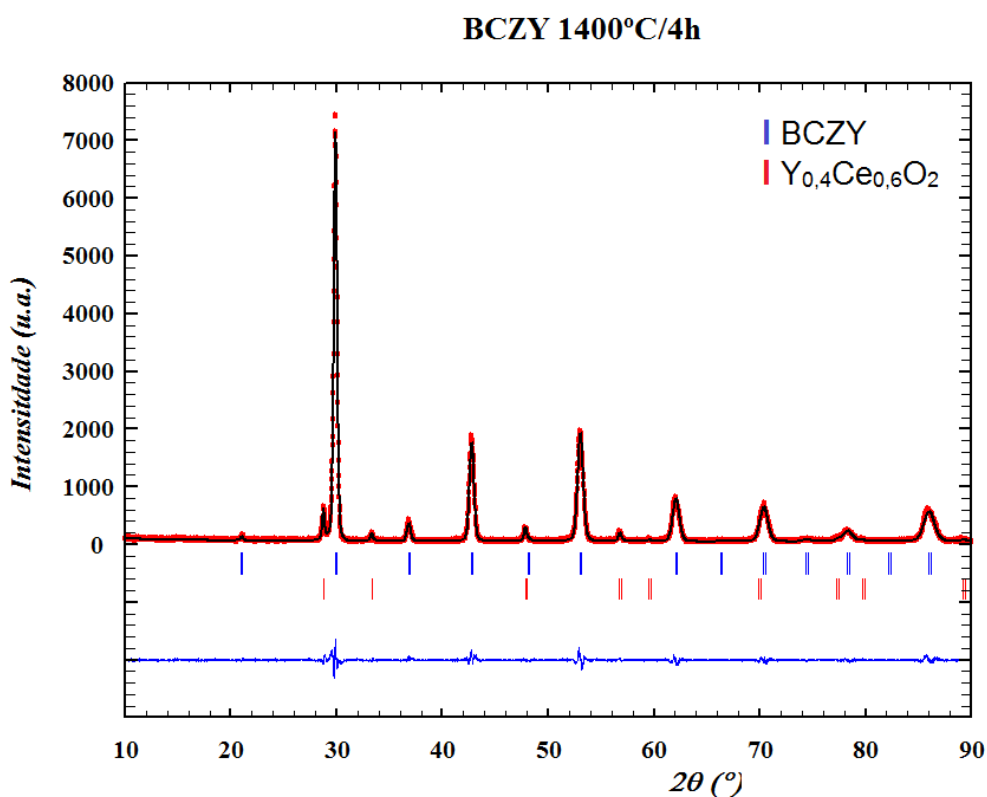
Após 24 horas de estufa a 100°C, os pós passaram por duas calcinações (350 e 900°C) gerando assim nosso material final, que foi caracterizado por DRX, MEV e FTIR. Os pós de BCZY e LNC, foram caracterizados isoladamente por raios X, com objetivo de determinar as fases presentes em cada uma das composições. Analisando os espectros de raios X, foi possível determinar a formação de duas fases para a perovisquita BCZY. Para os pós calcinados a 900°C por 12h foram identificadas as fases BCZY e BaCO₃. Já para os pós calcinados a 1400°C por 4h foram identificadas as fases BCZY e Y_{0,4}Ce_{0,6}O₂. Estes resultados foram encontrados também em trabalhos do grupo de pesquisa [76]. Os resultados são apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2.

Figura 5.1 – Difratoograma de raios X, para a perovisquita BCZY calcinada a 900°C por 12h. Em azul as posições dos picos da fase BCZY e em vermelho as posições dos picos da fase BaCO₃.



Fonte: O autor.

Figura 5.2 – Difratoograma de raios X, para a perovisquita BCZY calcinada a 1400°C por 4h. Em azul as posições dos picos da fase BCZY e em vermelho as posições dos picos da fase $Y_{0,4}Ce_{0,6}O_2$.



Fonte: O autor.

Os dados dos refinamentos para o BCZY calcinado a 900 e a 1400°C são apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2 respectivamente.

Através dos dados de refinamento, pode-se identificar no material calcinado a 900°C, que a fase $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$, apresenta estrutura cúbica do grupo espacial Pm-3m e 89,93% da fração em massa. A segunda fase encontrada $BaCO_3$, apresenta-se com estrutura ortorrômbica do grupo espacial Pmcn e 10,07% de fração em massa.

Na calcinação a 1400°C também está presente a fase $BaCe_{0,2}Zr_{0,7}Y_{0,1}O_{3-\delta}$, com as mesmas características de estrutura e grupo espacial. Já a fração em massa desta fase aumenta para 92,47%. A segunda fase determinada no refinamento para esta calcinação é $Y_{0,4}Ce_{0,6}O_2$, que apresenta estrutura cúbica do grupo espacial Fm-3m e fração em massa de 7,53%.

Tabela 5.1 – Parâmetros do refinamento do pó de BCZY calcinado a 900°C por 12h.

Amostra	BCZY 900°C	
Fases	$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	BaCO_3
Fração em massa (%)	89,93	10,07
Estrutura	Cúbica	Ortorrômbica
a (Å)	4,26972	5,29997
b (Å)	4,26972	9,01067
c (Å)	4,26972	6,47751
V (Å ³)	77,8391	309,3389
d (g/cm ³)	6,019	4,238
Grupo Espacial	Pm-3m	Pmcn
R _p	9,46	
R _{wp}	12,7	
χ ²	2,42	

Fonte: O autor.

Tabela 5.2 – Parâmetros do refinamento do pó de BCZY calcinado a 1400°C por 4h.

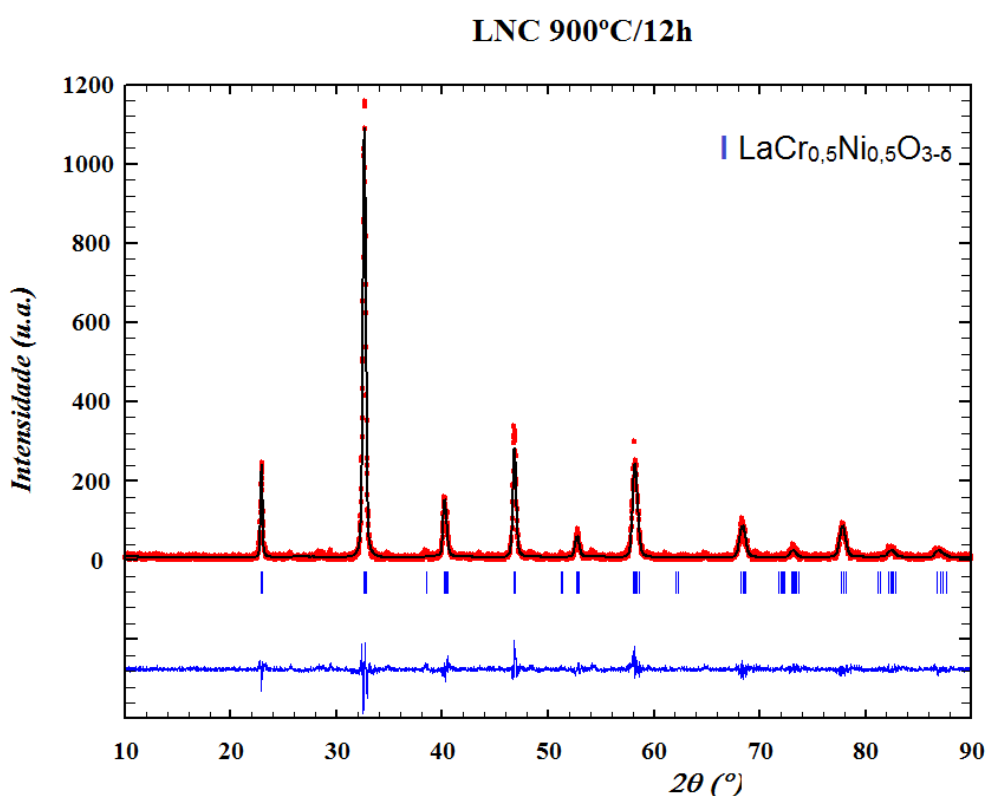
Amostra	BCZY 1400°C	
Fases	$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Y}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{O}_2$
Fração em massa (%)	92,47	7,53
Estrutura	Cúbica	Cúbica
a (Å)	4,22418	5,3714
b (Å)	4,22418	5,3714
c (Å)	4,22418	5,3714
V (Å ³)	75,3753	154,9715
d (g/cm ³)	6,200	6,388
Grupo Espacial	Pm-3m	Fm-3m
R _p	7,10	
R _{wp}	9,55	
χ ²	1,50	

Fonte: O autor.

A fase secundária de BaCO_3 , presente na calcinação a 900°C é oriundo de insuficiente temperatura para sua decomposição, pois nota-se que em temperaturas mais elevadas (calcinação a 1400°C) a mesma não mais é encontrada [89].

Para a perovisquita LNC foi identificada apenas a fase $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$, conforme mostra a Figura 5.3. Esta fase foi identificada como sendo de uma estrutura romboédrica do grupo espacial R-3c, como pode ser observado nos resultados do refinamento apresentado na Tabela 5.3.

Figura 5.3 – Difratoograma de raios X, para a perovisquita LNC calcinada a 900°C por 12h.



Fonte: O autor.

Após a determinação da composição do material através da análise de raios X, os mesmos foram caracterizados por MEV, com o objetivo de identificar a morfologia do material estudado.

As micrografias dos pós de BCZY e LNC, calcinados a 900°C por 12h, são apresentados nas Figuras 5.4 e 5.5, respectivamente. Nestas micrografias podem

ser observados que tanto os pós de BCZY, quanto de LNC após a calcinação apresentam a formação de aglomerados formados por partículas menores.

Tabela 5.3 - Parâmetros do refinamento do pó de LNC calcinado a 900°C por 12h.

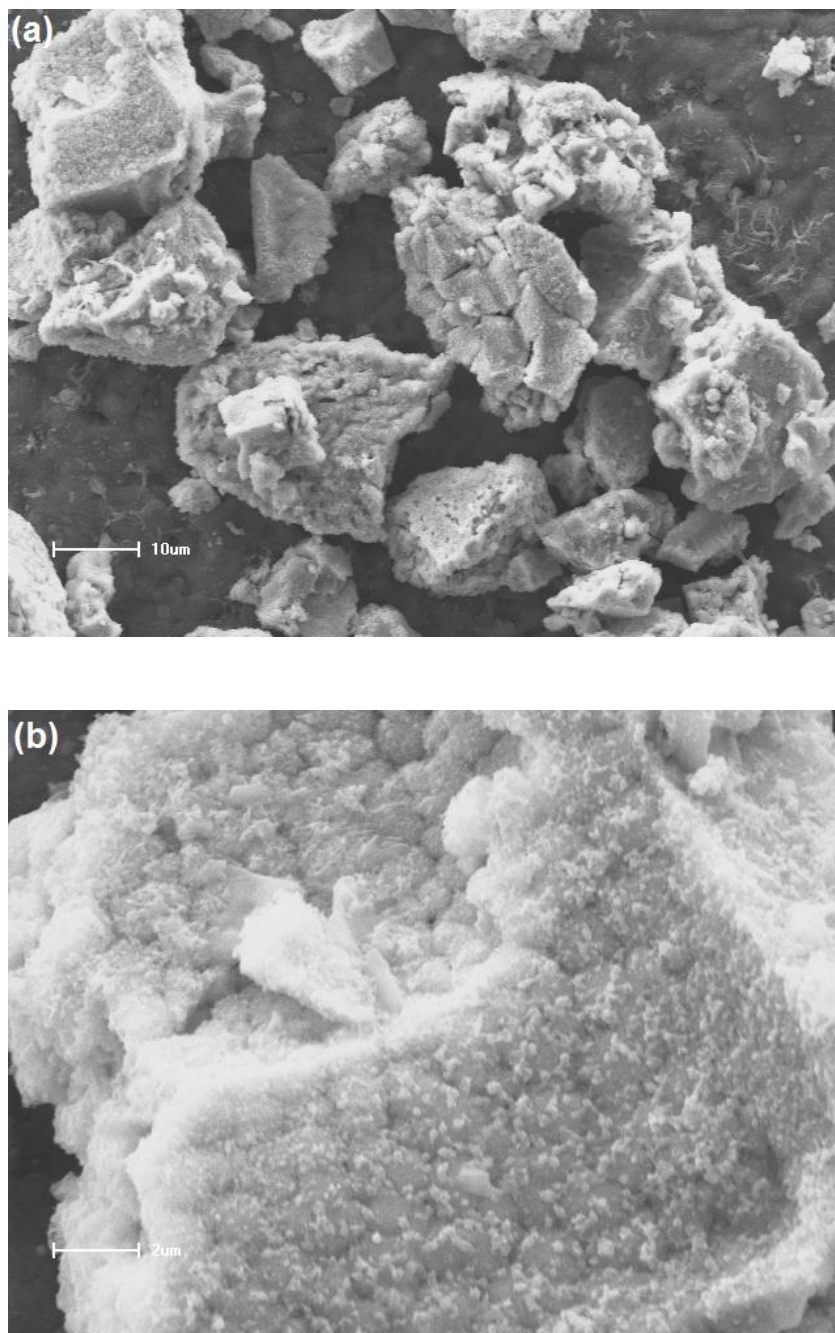
Amostra	LNC 900°C
Fases	$\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$
Fração em massa (%)	100
Estrutura	Romboédrica
a (Å)	5,4964
b (Å)	5,4964
c (Å)	13,3847
d (g/cm ³)	6,824
Grupo Espacial	R-3c
R _p	18,6
R _{wp}	27,0
χ^2	1.55

Fonte: O autor.

Na Figura 5.4 (b) é possível verificar que os aglomerados de BCZY são formados por dois tipos de partículas. Uma com tamanho nanométrica que aparece depositada sobre o outro tipo de partícula. A partir dos resultados de quantificação dos refinamentos, é provável que estas partículas menores são partículas de BaCO_3 , as quais estão depositadas nas partículas de BCZY. O LNC, Figura 5.5 (b), apresenta apenas um tipo de partícula, corroborando os resultados encontrados nas difrações de raios X.

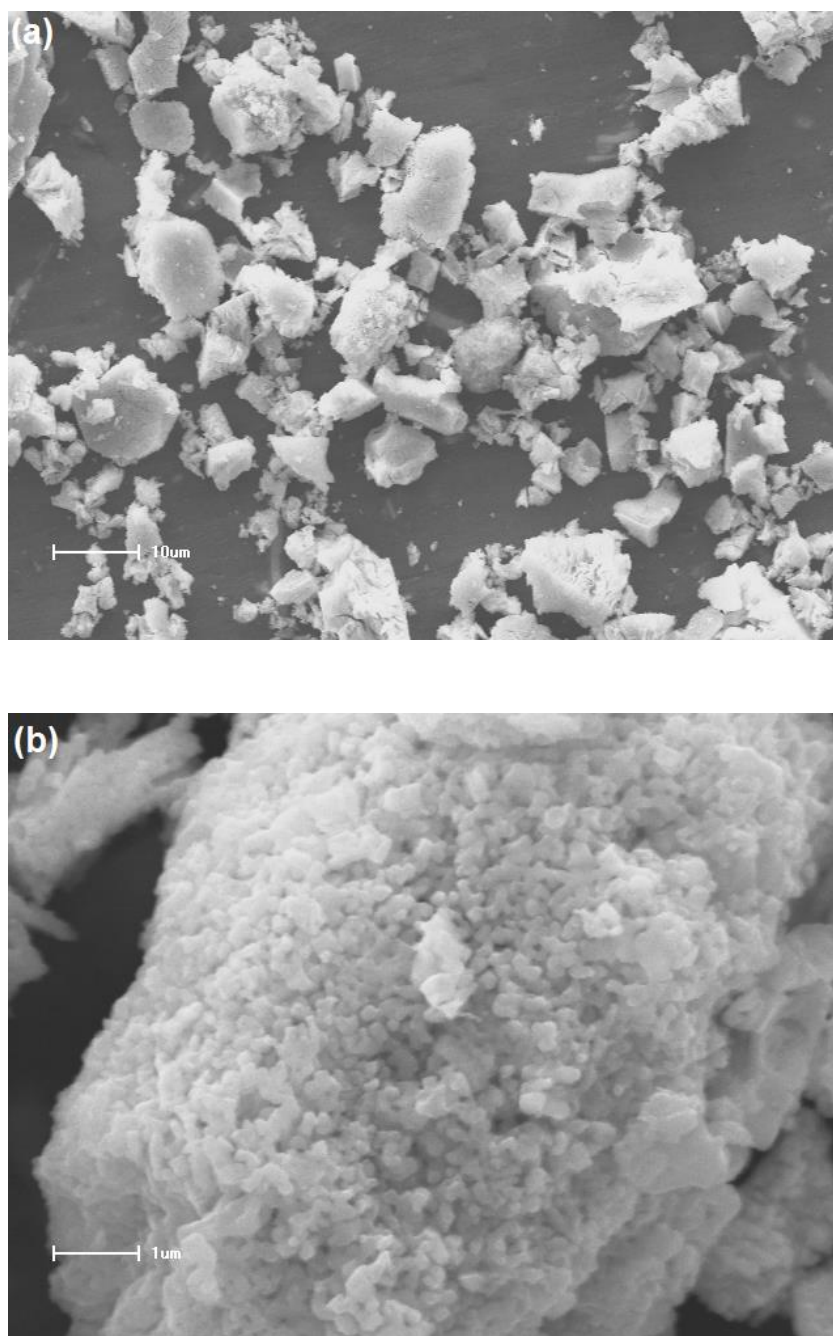
Comparando os pós de BCZY e LNC, Figuras 5.4 (a) e 5.5 (a) respectivamente, pode se observar que os aglomerados de BCZY possuem um tamanho maior que os aglomerados de LNC.

Figura 5.4 – Micrografias eletrônicas de varredura feitas com elétrons secundários dos pós da perovisquita BCZY, calcinado a 900°C por 12h.



Fonte: O autor.

Figura 5.5 – Micrografias eletrônicas de varredura feitas com elétrons secundários dos pós da perovisquita LNC, calcinado a 900°C por 12h.



Fonte: O autor.

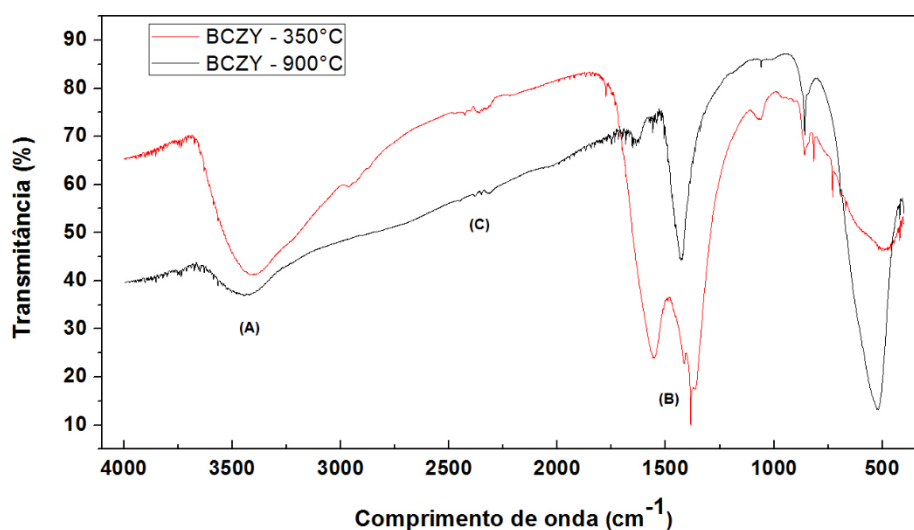
Para se determinar a eficiência das calcinações na retirada de água estrutural e a eliminação de matéria orgânica, foram realizados ensaios de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os resultados

de FTIR para o BCZY e para o LNC são apresentados nas Figuras 5.6 e 5.7, respectivamente.

Na qual, foi possível determinar que a calcinação teve resultado positivo na retirada de água estrutural, pois existe uma relativa diminuição (na composição BCZY), do estiramento assimétrico de ligação O-H ($3650\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ (A)). Na eliminação da matéria orgânica e CO_2 , os resultados também são satisfatórios, pois também ocorre uma relativa diminuição dos picos referentes à C=C de aromático ($1600, 1580, 1500, 1450\text{ cm}^{-1}$ (B)) e dos picos referentes à deformação axial simétrica do CO_2 (2350 cm^{-1} (C)) [90].

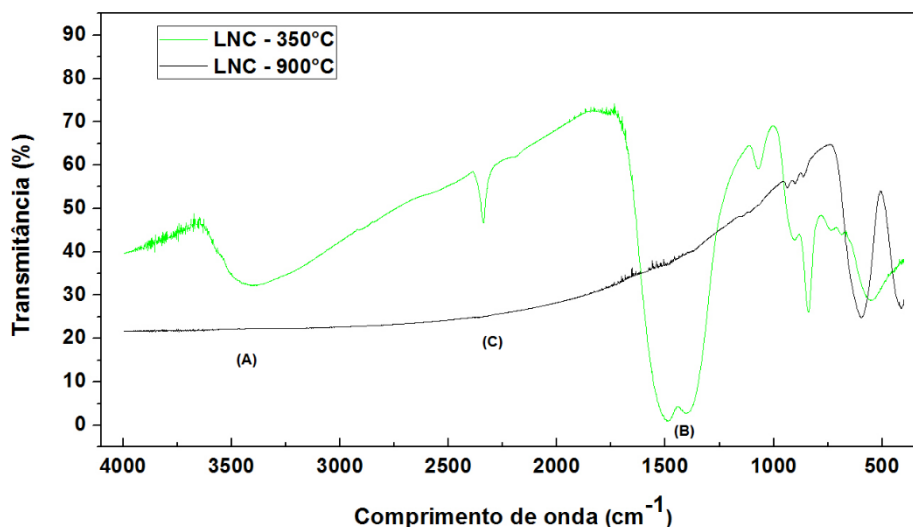
Já na composição LNC, foi possível identificar uma completa eliminação do estiramento assimétrico de ligação O-H ($3650\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ (A)) e também uma relativa diminuição dos picos referentes à C=C de aromático ($1600, 1580, 1500, 1450\text{ cm}^{-1}$ (B)) e dos picos referentes à deformação axial simétrica do CO_2 (2350 cm^{-1} (C)) [90].

Figura 5.6 – Resultados da espectroscopia no infravermelho, para a perovisquita BCZY.



Fonte: O autor.

Figura 5.7 – Resultados da espectroscopia no infravermelho, para a perovisquita LNC.



Fonte: O autor.

Estes resultados mostram que a síntese dos pós por meio do método Pechini modificado foi efetiva para gerar as perovisquitas BCZY e LNC.

5.2 MEDIDAS DE ESTABILIDADE DO COMPOSITO NA PRESENÇA DE CO₂

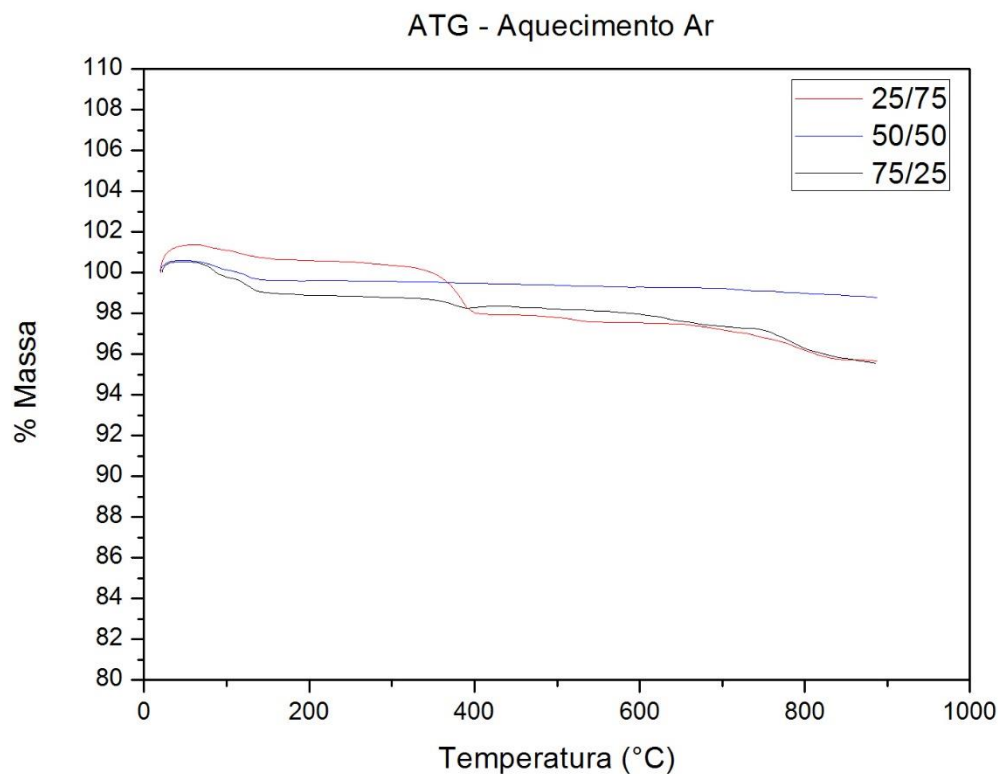
Após análise do material de forma isolada, realizou-se a mistura das duas composições nas proporções 25/75, 50/50 e 75/25 respectivamente para as perovisquitas BCZY e LNC, com o objetivo de se produzir os compósitos desejados. Após as misturas dos pós de BCZY e LNC foram realizados os ensaios de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG), com o objetivo de verificar a estabilidade do compósito na presença de CO₂. Os resultados de ATG são mostrados nas Figuras 5.8 e 5.9. Os resultados de ATD são apresentados na Figura 5.10.

O tratamento de aquecimento em ar seco, Figura 5.8, mostrou para todas as 3 composições dos compósitos uma perda de massa ao redor de 5%, a qual é atribuída a perda de água estrutural. Após o aquecimento foi realizado um resfriamento em atmosfera de ar seco e em seguida as amostras foram aquecidas em atmosfera de CO₂. Os resultados de aquecimento em atmosfera de CO₂, figura 5.9, mostraram que as composições 25/75 e 75/25 apresentaram um pequeno

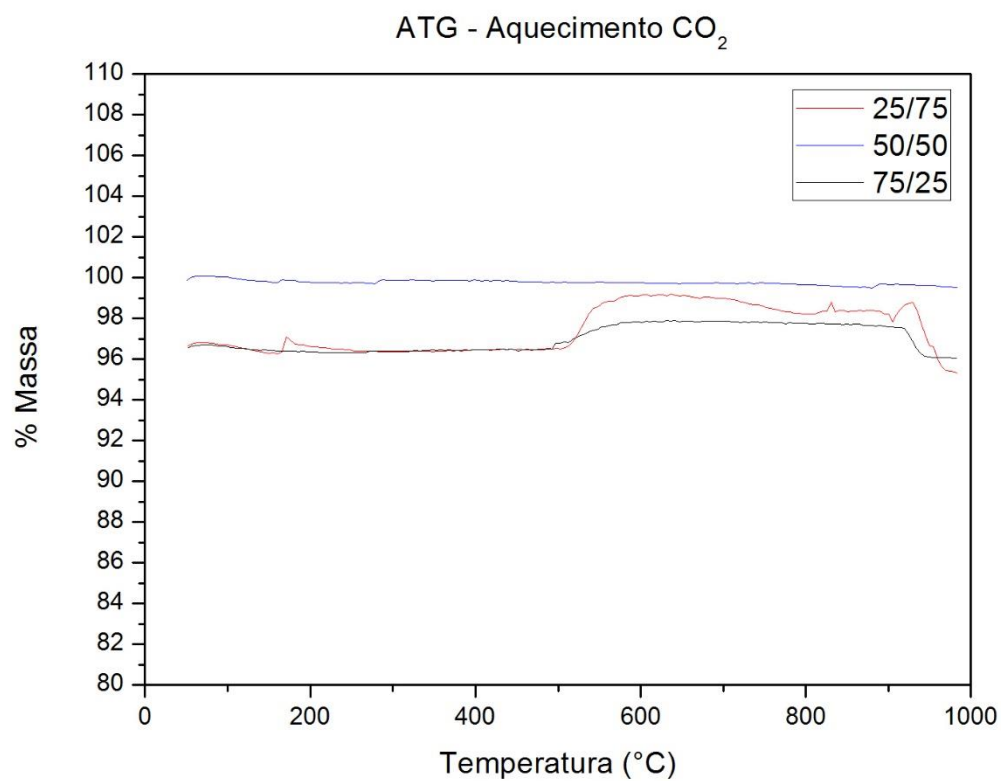
aumento de massa, de 1% e 2,5% respectivamente. Este aumento de massa teve início ao redor de 550°C sendo seguido por uma redução ao redor de 900°C. Estes resultados mostraram que estas composições apresentaram uma pequena reatividade na presença de atmosfera de CO₂, na faixa de temperatura entre 550°C e 900°C. A composição 50/50 não apresentou ganho de massa, indicando que esta composição é estável até a temperatura de 1000°C

Os resultados de ATD, Figura 5.10, não apresentaram picos relativos a reações do compósito com a atmosfera de CO₂.

Figura 5.8 – Resultados dos ensaios de ATG durante o aquecimento em atmosfera de ar sintético.

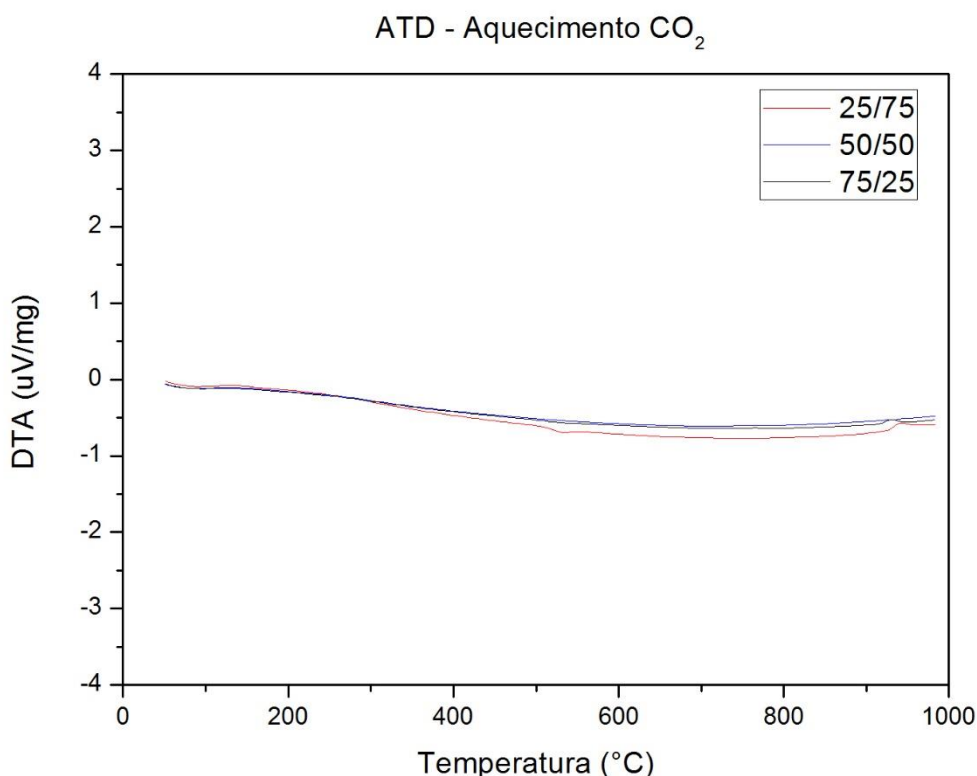


Fonte: O autor.

Figura 5.9 – Resultados dos ensaios de ATG durante o aquecimento em atmosfera de CO₂.

Fonte: O autor.

Figura 5.10 – Resultados dos ensaios de ATD durante o aquecimento em atmosfera de CO₂.



Fonte: O autor.

5.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MICROESTRUTURAL DOS COMPÓSITOS SINTERIZADOS

Após a mistura dos pós de BCZY e LNC em três composições de compósitos (25/75, 50/50 e 75/25), estes compósitos foram sinterizados a 1400°C por 4h. Esta temperatura foi escolhida com base no trabalho de Kaori [76], com a intenção de gerar um material com porosidade acima de 30%. Esta porosidade permite a formação de poros interconectados, gerando canais os quais permitem a entrada de combustível e a saída dos subprodutos das reações dos eletrodos [91,92].

Os valores de porosidade encontrados para as 3 composições sinterizadas estão entre 39.3% e 41.9%, o que está adequado para utilização como eletrodos. Os dados de porosidade são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Valores de densidade e porosidade aparente.

Amostra	Densidade (g/cm³)	Porosidade Aparente (%)
25/75	3,91	41,9
50/50	3,70	39,3
75/25	3,39	40,0

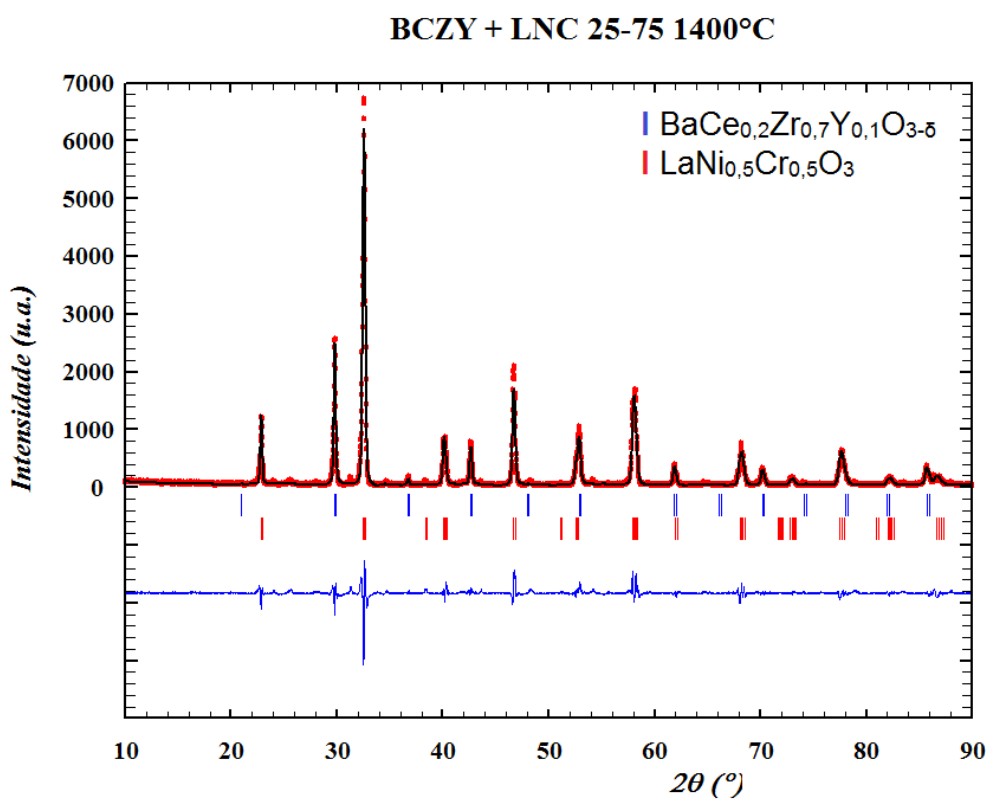
Fonte: O autor.

As fases formadas foram analisadas por difração de raios X utilizando o refinamento por Rietveld com a ajuda do programa *Fullprof* [78]. Os resultados dos refinamentos são apresentados nas Figuras 5.11, 5.12 e 5.13 e nas Tabelas 5.5, 5.6 e 5.7.

A Figura 5.11 e a Tabela 5.5 mostram que o compósito 25/75 apresentou as fases de BCZY e LNC, com estruturas cúbica (Pm-3m) e romboédrica (R-3c), respectivamente. Estas foram as mesmas fases encontradas para os pós calcinados. As densidades encontradas para estas fases foram 6,212 g/cm³ para o BCZY e 6,847 g/cm³ para o LNC.

Esta composição foi elaborada com uma quantidade de 25% em peso de BCZY e 75% em peso de LNC. O refinamento mostrou que este compósito após a sinterização a 1400°C apresentou uma fração em massa de 20,2% de BCZY e 79,8% de LNC, esta diferença foi atribuída a uma pequena quantidade de uma terceira fase, a qual não foi identificada. Como a quantidade de BCZY identificada por raios X está abaixo da quantidade utilizada na elaboração, esta terceira fase deve estar associada a uma decomposição do BCZY.

Figura 5.11 – Difratoograma de raios X, do compósito 25/75 sinterizado a 1400°C, com refinamento Rietveld.



Fonte: O autor.

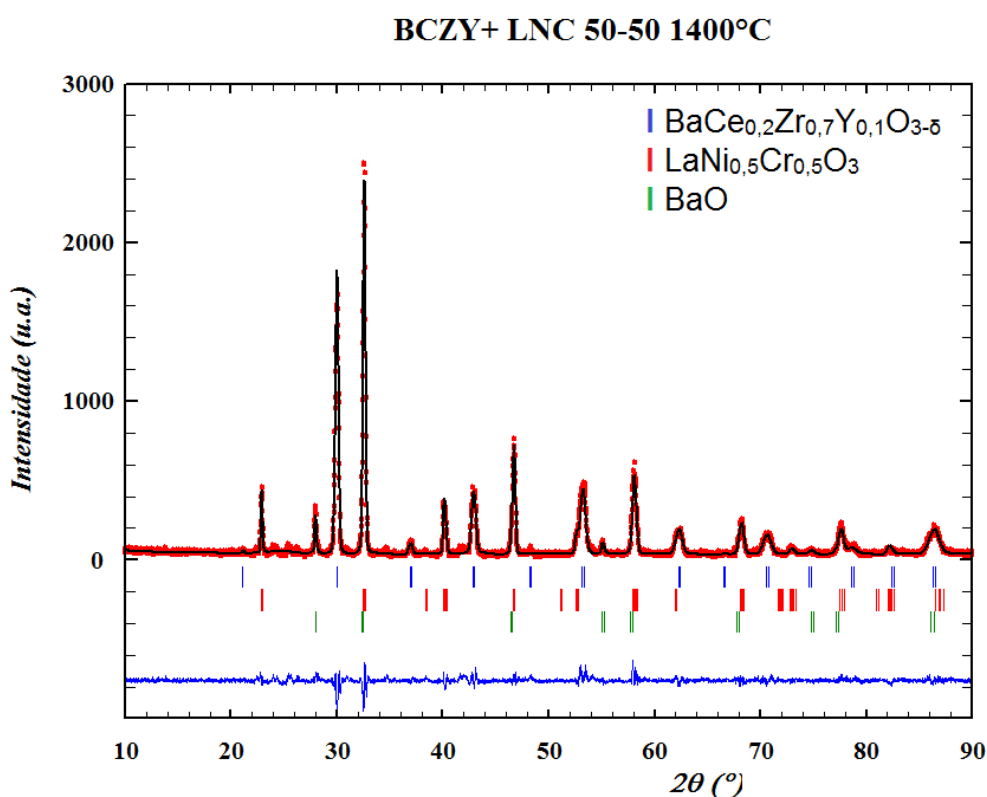
Tabela 5.5 – Parâmetros do refinamento da composição 25/75 sinterizada a 1400°C.

Amostra	BCZY/LNC – 25/75	
Fases	$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{LaNi}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$
Fração em massa (%)	20,2	79,8
Estrutura	Cúbica	Romboédrica
a (Å)	4,23727	5,50535
b (Å)	4,23727	5,50535
c (Å)	4,23727	13,42237
d (g/cm ³)	6,193	6,783
Grupo Espacial	Pm-3m	R-3c
R _p	13,8	
R _{wp}	19,2	
χ ²	5,18	

Fonte: O autor.

Para o compósito 50/50, os resultados de refinamento são apresentados na Figura 5.12 e Tabala 5.6. Estes resultados mostraram a presença das fases BCZY, LNC e também a presença da fase BaO, as quais apresentam respectivamente as estruturas cúbica (Pm-3m), romboédrica (R-3c) e cúbica (Fm-3m). As fases BCZY, LNC e BaO foram quantificadas respectivamente nas seguintes porcentagens em massa 41,0, 53,1 e 5,9%. Assim como ocorreu no compósito 25/75, neste compósito também se observou uma queda na quantidade da fase BCZY, a qual deveria apresentar uma quantidade de 50%. Esta queda neste compósito se deve principalmente pela formação da fase BaO, a partir da decomposição do BCZY. Entretanto pode ser observado picos de uma fase não identificada a qual possivelmente está associada a decomposição do BCZY, uma vez que os picos desta fase aparecem nas mesmas posições que apareceram no compósito 25/75.

Figura 5.12 – Difratoograma de raios X, do compósito 50/50 sinterizado a 1400°C, com refinamento Rietveld.



Fonte: O autor.

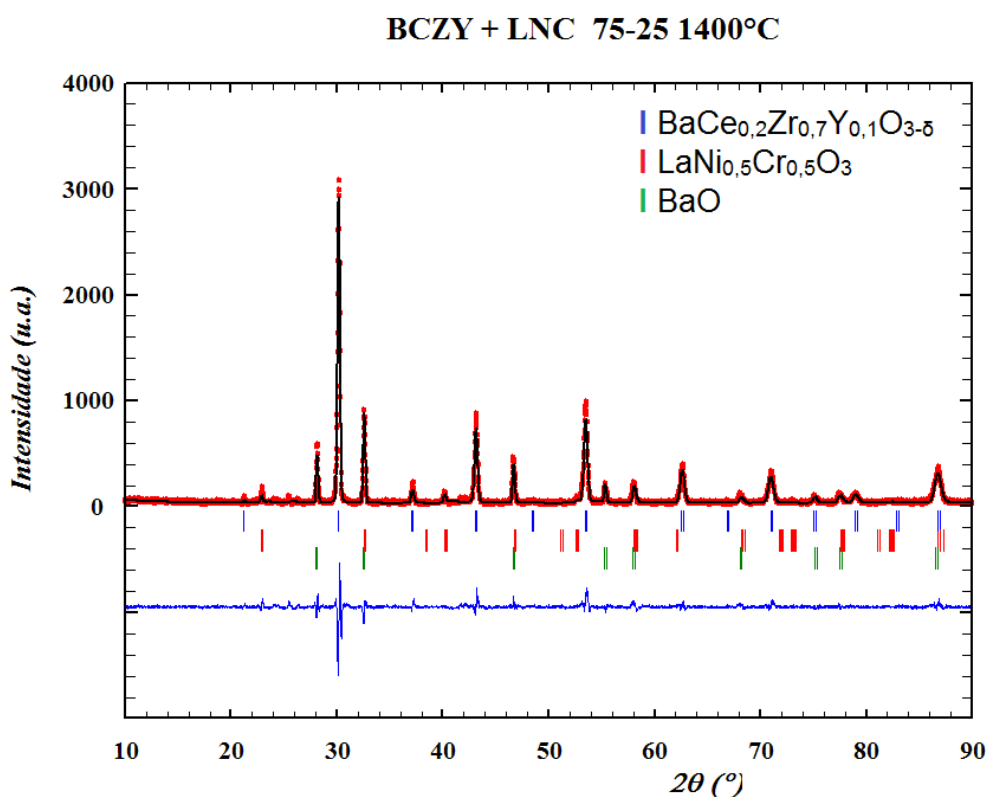
Tabela 5.6 – Parâmetros do refinamento da composição 50/50 sinterizada a 1400°C.

Amostra	BCZY/LNC – 50/50		
Fases	$\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{LaNi}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$	BaO
Fração em massa (%)	41,0	53,1	5,9
Estrutura	Cúbica	Romboédrica	Cúbica
a (Å)	4,215411	5,506846	5,527054
b (Å)	4,215411	5,506846	5,527054
c (Å)	4,215411	13,425644	5,527054
d (g/cm ³)	6,289	6,968	6,032
Grupo Espacial	Pm-3m	R-3c	Fm-3m
R _p	11,5		
R _{wp}	15,6		
χ ²	2,09		

Fonte: O autor.

A Figura 5.13 e Tabela 5.7 apresentam os resultados dos refinamentos do compósito 75/25 sinterizados a 1400°C. Estes resultados são muito parecidos com os encontrados no compósito 50/50, possuindo as mesmas fases BCZY, LNC e BaO. As estruturas identificadas para estas fases também são as mesmas estruturas identificadas para o compósito 50/50. As frações em peso das fases BCZY, LNC e BaO são respectivamente 70,8, 14,6 e 14,6%. Neste compósito observa-se que ocorre uma decomposição do BCZY, entretanto esta decomposição não é suficiente para gerar todo o BaO. A fase LNC também apresenta uma quantidade menor do que a esperada (25% em peso). Para esta composição estes dados de difração não permitem explicar as quantidades de fases formadas.

Figura 5.13 – Difratoograma de raios X, do compósito 75/25 sinterizado a 1400°C, com refinamento Rietveld.



Fonte: O autor.

Tabela 5.7 – Parâmetros do refinamento da composição 75/25 sinterizada a 1400°C..

Amostra	BCZY/LNC – 75/25		
Fases	BaCe _{0,2} Zr _{0,7} Y _{0,1} O _{3-δ}	LaNi _{0,5} Cr _{0,5} O ₃	BaO
Fração (%)	70,8	14,6	14,6
Estrutura	Cúbica	Romboédrica	Cúbica
a (Å)	4,19628	5,498838	5,506249
b (Å)	4,19628	5,498838	5,506249
c (Å)	4,19628	13,425690	5,506249
d (g/cm ³)	6,373	6,865	6,103
Grupo Espacial	Pm-3m	R-3c	Fm-3m
R _p	14,0		
R _{wp}	17,8		
χ ²	2,44		

Fonte: O autor.

As Figuras 5.14, 5.15 e 5.16 apresentam, respectivamente, as micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos 25/75, 50/50 e 75/25 sinterizados a 1400°C por 4h. Nestas três micrografias é possível observar uma porosidade compatível com as determinadas pelas medidas de Porosidade Aparente. É possível observar também que os poros conseguem percolar, formando caminhos pelos quais é possível ocorrer a alimentação com combustível e a retirada dos gases das reações ocorridas no cátodo. Este resultado mostra que esta temperatura de sinterização está adequada a formação de uma estrutura porosa para eletrodos [91,92].

A Figura 5.14 apresenta duas regiões distintas, marcadas pelos números 1 e 2. A região 1 é formada por grãos e poros menores que os encontrados na região 2. A região 1 aparenta ser mais densa que a região 2.

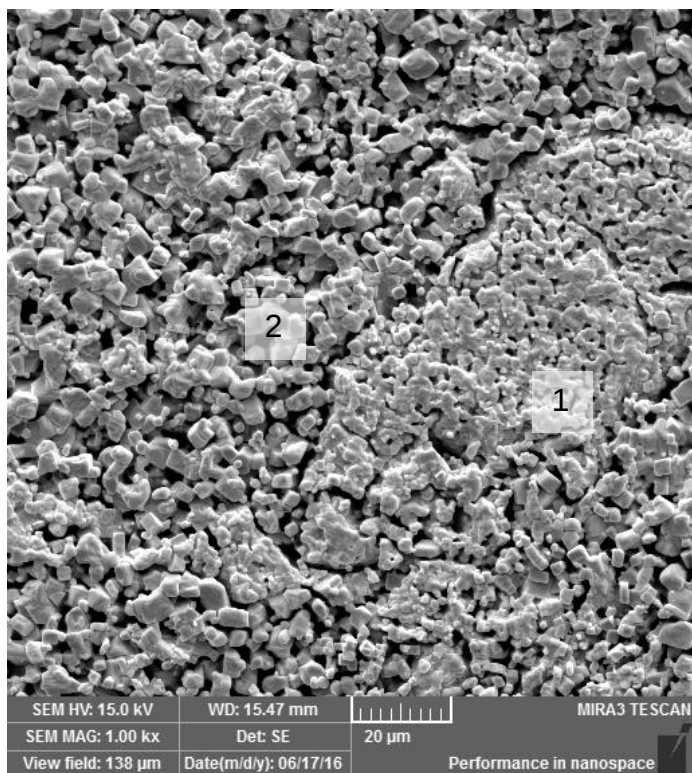
Na Figura 5.15 também é possível observar estas regiões, entretanto as diferenças são apenas com relação ao aspecto de densidade. As regiões mais densas são as regiões 1 e regiões menos densas são as regiões 2.

A Figura 5.16 mostra uma quantidade de regiões 1 em maior quantidade que as regiões 2.

Com base nas quantidades das fases BCZY e LNC das Figuras 5.14, 5.15 e 5.16, as regiões 1 foram identificadas como sendo de BCZY e as regiões 2 como sendo de LNC.

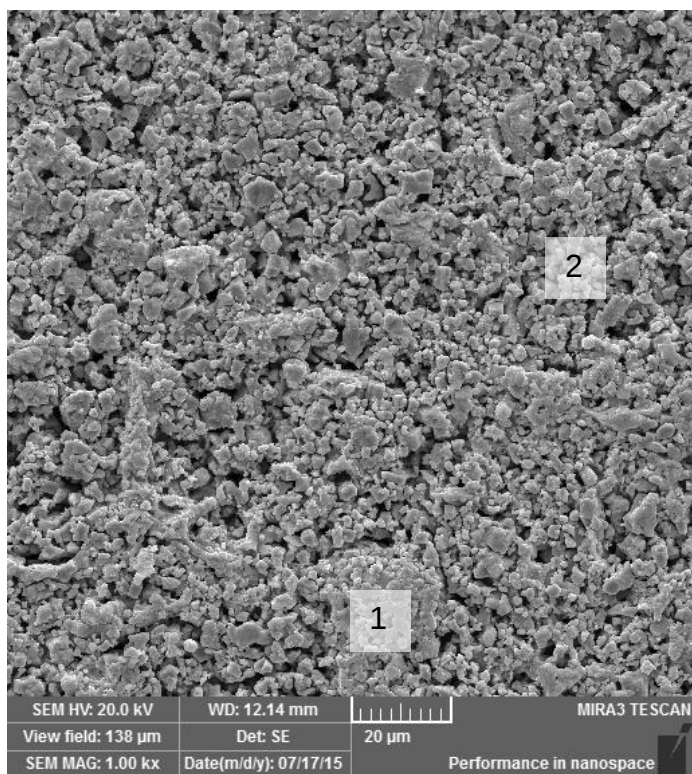
Para comprovar quais regiões são da fase BCZY e quais são da fase LNC, foram realizados mapeamento por EDS. Estes mapeamentos são apresentados nas Figuras 5.17, 5.18 e 5.19.

Figura 5.14 – Micrografia eletrônica de varredura feita com elétrons secundários do compósito 25/75 sinterizado a 1400°C. Amostra polida.



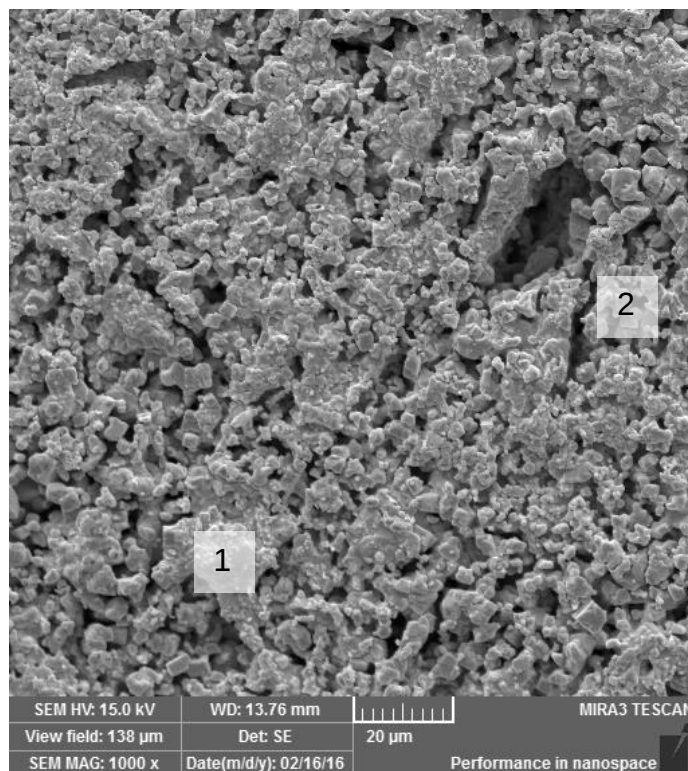
Fonte: O autor.

Figura 5.15 – Micrografia eletrônica de varredura feita com elétrons secundários do compósito 50/50 sinterizado a 1400°C. Amostra polida.



Fonte: O autor.

Figura 5.16 – Micrografia eletrônica de varredura feita com elétrons secundários do compósito 75/25 sinterizado a 1400°C. Amostra polida.

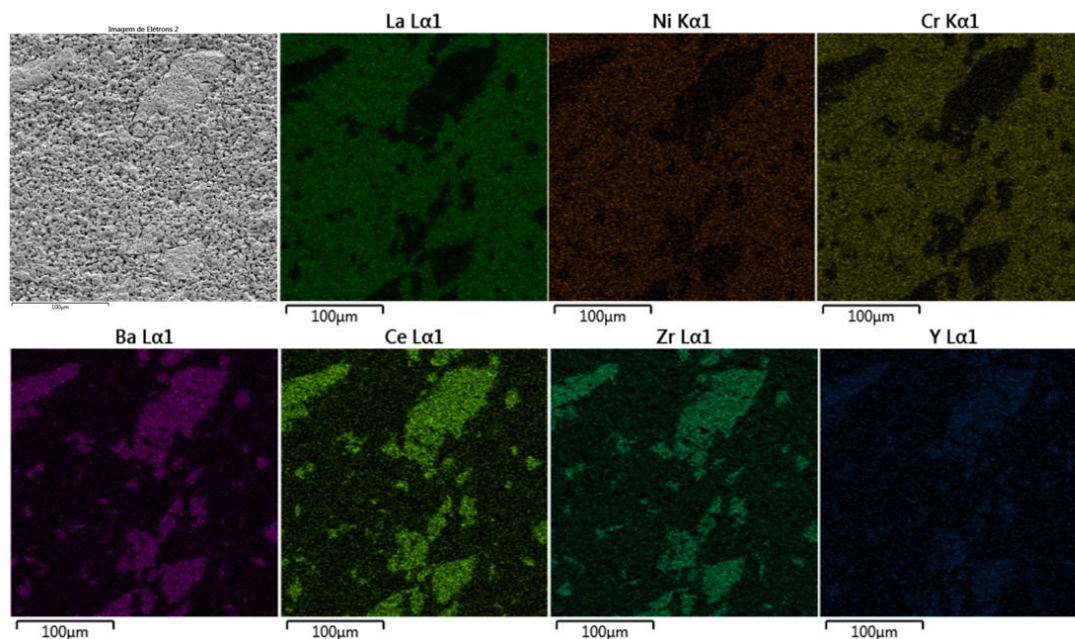


Fonte: O autor.

O mapeamento do compósito 25/75 é apresentado na Figura 5.17. Esta figura mostra que os elementos Ba, Ce, Zr e Y aparecem nas regiões mais densas, correspondentes as regiões 1. Os elementos La, Ni e Cr aparecem nas regiões menos densas, as quais estão em maior quantidade. Neste compósito é possível verificar claramente a separação entre as fases BCZY e LNC.

O compósito 25/75 apresentou grandes regiões formadas pela fase BCZY com tamanhos de até 100µm, as quais são facilmente observadas no mapeamento. Na observação por mapeamento não foi possível verificar uma percolação da fase BCZY, isto pode levar o compósito a não exibir uma condutividade protônica, uma vez que aparentemente não há um caminho contínuo para ocorrer o transporte dos prótons. Este resultado será discutido na parte de caracterização elétrica.

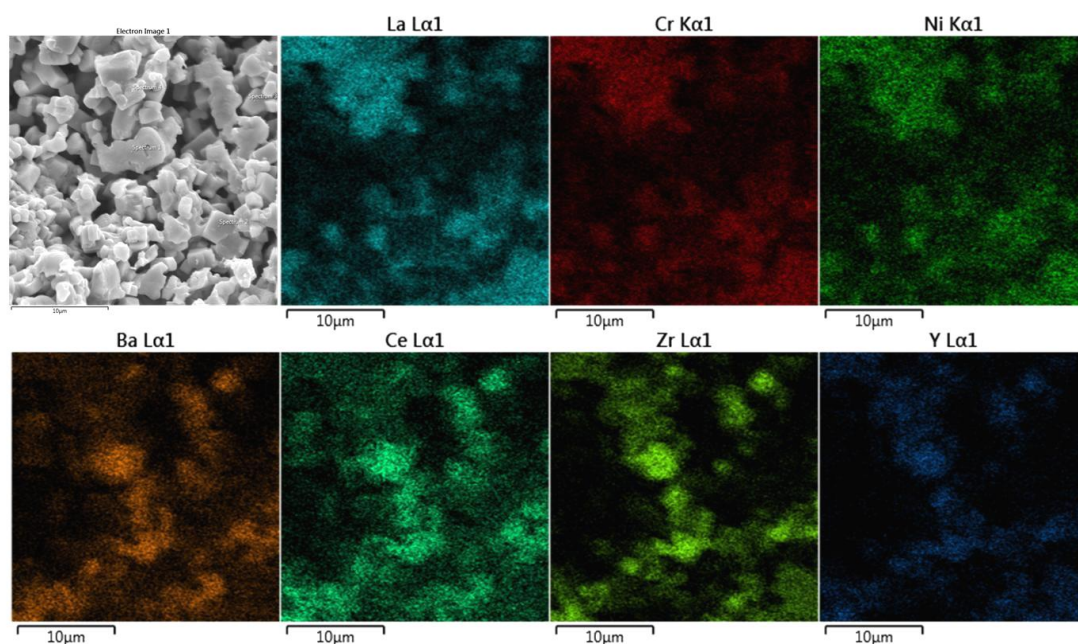
Figura 5.17 – Micrografia eletrônica de varredura feita com elétrons secundários do compósito 25/75 sinterizado a 1400°C e mapeamento por EDS dos elementos La, Ni, Cr, Ba, Ce, Zr e Y.



Fonte: O autor.

A composição 50/50 apresentou uma mistura das fases formando regiões com tamanho de fases menores que as encontradas no compósito 25/75. Estas regiões são mostradas na Figura 5.18. Nesta Figura também é possível verificar as regiões formadas por BCZY e LNC. Neste compósito é possível verificar que as duas fases conseguem percolar, formando caminhos pelos quais é possível ocorrer condução elétrica. Neste compósito é previsto ocorrer tanto condutividade protônica quanto condutividade eletrônica.

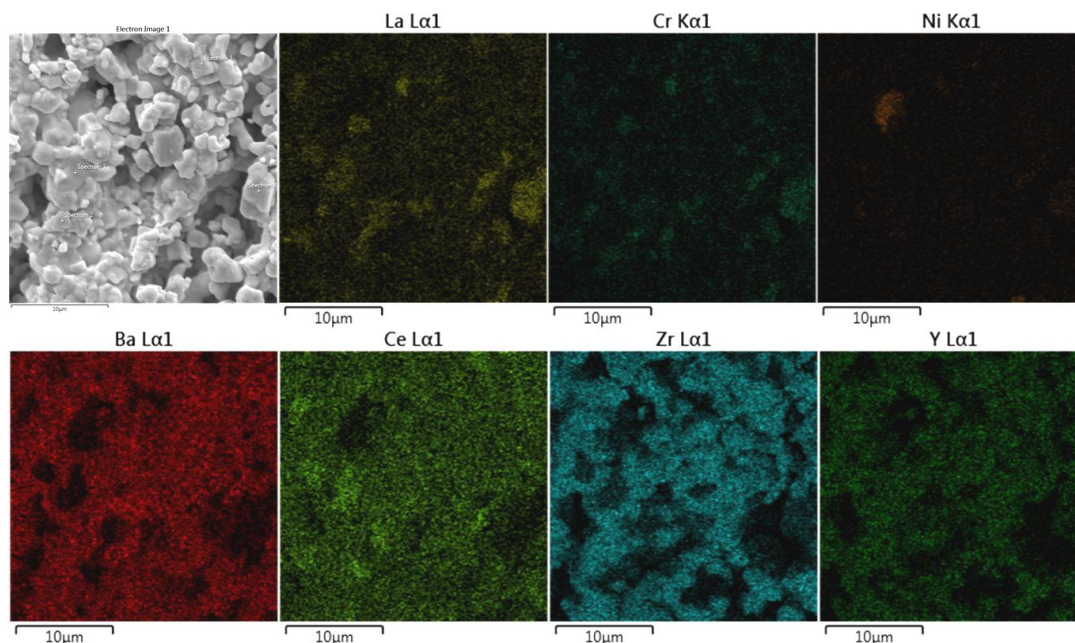
Figura 5.18 – Micrografia eletrônica de varredura feita com elétrons secundários do compósito 50/50 sinterizado a 1400°C e mapeamento por EDS dos elementos La, Ni, Cr, Ba, Ce, Zr e Y.



Fonte: O autor.

O mapeamento do compósito 75/25 é apresentado na Figura 5.19. Este compósito apresentou de maneira similar aos anteriores as duas fases (BCZY e LNC). Neste compósito é possível verificar uma quantidade pequena da fase LNC, como já discutido nos resultados de refinamento. Esta quantidade de LNC é insuficiente para que ocorra a percolação e, portanto, não é previsto o aparecimento de condutividade eletrônica. Neste compósito pode ser observado que os elementos Ce e Y aparecem em regiões onde não há a presença de Ba, mostrando que ocorreu a decomposição do BCZY, como já discutido no refinamento.

Figura 5.19 – Micrografia eletrônica de varredura feita com elétrons secundários do compósito 75/25 sinterizado a 1400°C e mapeamento por EDS dos elementos La, Ni, Cr, Ba, Ce, Zr e Y.



Fonte: O autor.

5.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS COMPÓSITOS

Para a determinação das propriedades elétricas dos compósitos foram feitas medidas de condutividade por espectroscopia de impedância.

As medidas foram realizadas nos corpos sinterizados a 1400°C por 4h. As amostras analisadas possuíam porosidade ao redor de 40%. Esta porosidade interfere nas medidas de condutividade, entretanto o objetivo foi medir os valores de condutividade do material em condições de uso. As amostras foram colocadas em um forno com atmosfera controlada e foram realizadas medidas em atmosfera com ar umidificado com água, aqui chamada de **ar (H₂O)** e, também, com atmosfera com ar umidificado com água pesada, aqui chamado de **ar (D₂O)**. As medidas foram realizadas de 300°C a 800°C.

Os resultados das medidas de espectroscopia de impedância, apresentados no diagrama no plano complexo ($Z' \times -Z''$), para os compostos 25/75 e 50/50 não formaram semicírculos, apresentando apenas linhas situadas na parte positiva do eixo imaginário ($-Z''$). Estas linhas são características de um comportamento de materiais com alta condutividade, tais como materiais condutores. Exemplos destes

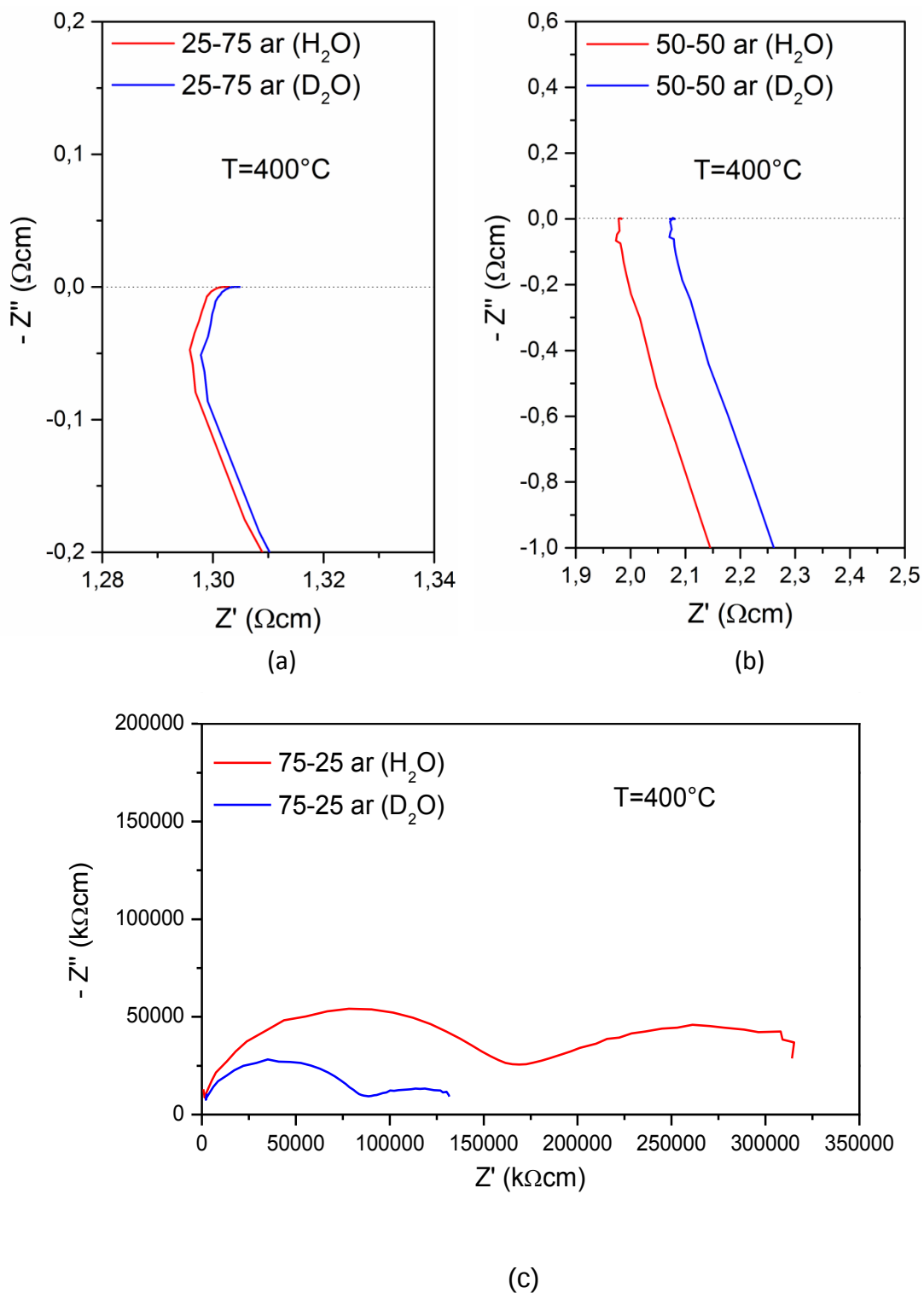
resultados dos compósitos 25/75 e 50/50 medidos a 400°C são apresentados na Figura 5.20 (a) e (b). Os valores de resistência total do material podem ser obtidos do encontro destas linhas com o eixo real (Z').

O compósito 75/25 apresentou a formação de dois semicírculos. Para se obter os valores de resistência total deste compósito foram utilizados circuitos equivalentes compostos por dois circuitos paralelo R - CPE. A soma dos valores das resistências destes circuitos fornece a resistência total. Um exemplo dos espectros obtidos para os compósitos 75/25 medido a 400°C é apresentado na Figura 5.20 (c).

A partir das medidas de resistência foram feitos os diagramas de Arrhenius das condutividades totais dos compósitos 25/75, 50/50 e 75/25, os quais são apresentados nas Figuras 5.21, 5.22 e 5.23, respectivamente. Foram também calculados os valores das energias de ativação, os quais são apresentados na Tabela 5.8.

Os valores de condutividade do compósito 25/75 não foram influenciados pela atmosfera da medida e tiveram um pequeno aumento com o aumento da temperatura (Figura 5.21). A Tabela 5.8 mostra os valores de energia de ativação (0,034eV) nas duas atmosferas de medida. Estes valores de energia de ativação não são compatíveis com os de condução protônica. Como este compósito possui uma quantidade de 79% de LNC, como determinado pelo refinamento (Tabela 5.5), a quantidade de BCZY é insuficiente para que ocorra uma percolação de BCZY e isto impede que ocorra uma contribuição na condutividade total por parte da condutividade protônica. A não percolação da fase BCZY foi observada no mapeamento por EDS. Como a fase LNC é um condutor eletrônico, como determinado em trabalho prévio do grupo [97], o comportamento observado para o compósito 25/75 demonstrou ser apenas de um condutor eletrônico, não mostrando condutividade mista eletrônica-protônica.

Figura 5.20 – Espectro de impedância apresentados no plano complexo para os compósitos, (a) 25/75, (b) 50/50 e (c) 75/25, realizadas a 400°C.



Fonte: O autor.

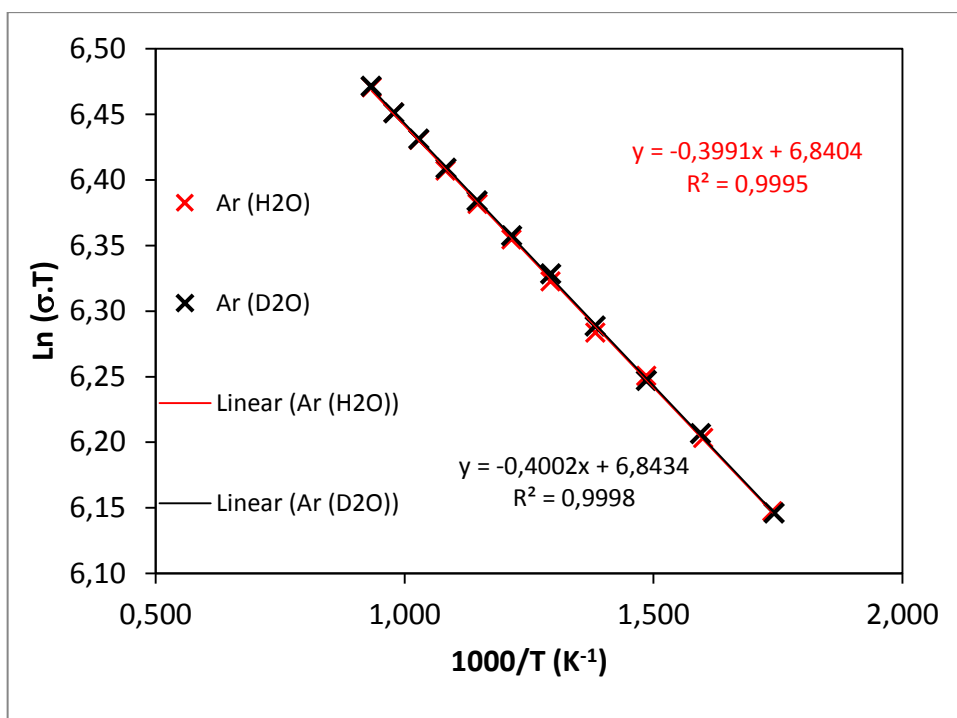
O compósito 50/50 apresentou uma pequena variação na condutividade em função da atmosfera de medida (Figura 5.22). Na atmosfera ar (D_2O) este compósito mostrou uma menor condutividade que na atmosfera ar (H_2O). A Tabela 5.8, mostrou valores de energia de ativação um pouco maiores que os encontrados para o compósito 25/75. A energia de ativação em atmosfera ar (D_2O) possui um valor ligeiramente maior que o encontrado para a atmosfera de ar (H_2O). Como o Deutério possui uma massa maior que a do Hidrogênio, o material que possui condutividade protônica deve apresentar uma condutividade maior em atmosfera de ar (H_2O), que em atmosfera de ar (D_2O). O refinamento mostrou quantidades suficientes de BCZY e LNC para que ocorra a percolação das duas fases. O mapeamento mostrou que esta percolação ocorreu com as duas fases. Estes resultados levam a crer que ocorreu o aparecimento de condutividade protônica neste compósito.

A Figura 5.23, mostram valores de condutividade do compósito 75/25, muito menores que os encontrados para os outros compósitos. Observa-se também um grande aumento da condutividade com o aumento da temperatura, mas mesmo para a temperatura de $800^{\circ}C$ a condutividade da ordem de $10^{-3} S/cm$ ainda é muito baixa para um cátodo. O refinamento mostrou uma quantidade muito pequena da fase LNC, impedindo que ocorra a percolação. Isto leva este material a não ter condutividade eletrônica, o que reduziu consideravelmente a condutividade deste compósito. A condutividade eletrônica é essencial a qualquer eletrodo. Este efeito de não percolação da fase LNC também foi observado no mapeamento. O comportamento da condutividade em função da atmosfera, mostrou um comportamento anômalo para condutores protônicos, pois a condutividade em atmosfera de ar (D_2O) foi maior que a encontrada para atmosfera de ar (H_2O). Os valores de energia de ativação (Tabela 5.8) encontrados para este compósito, 1,075 eV e 0,956 eV, são muito altos para caracterizar uma condução protônica. Eles estão na ordem encontrada para condutores iônicos com condução de íons de oxigênio.

Desta forma os resultados levam a crer que este compósito não possui a almejada condutividade mista eletrônica-protônica.

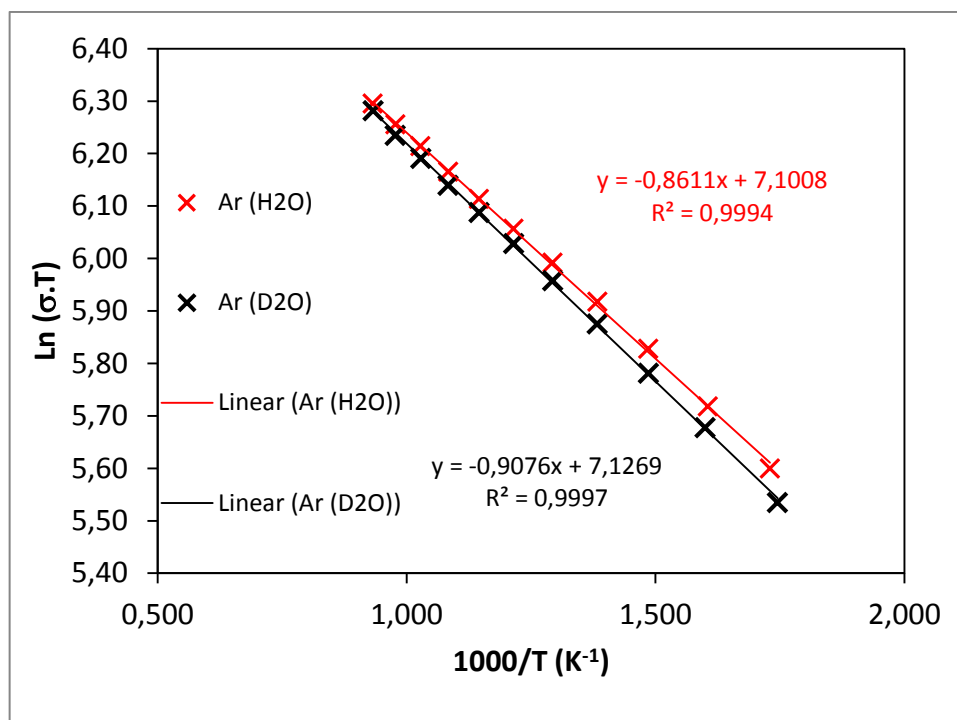
Uma comparação das condutividades dos compósitos a $600^{\circ}C$ é apresentada na Tabela 5.9. Estes valores mostram que os compósitos 25/75 e 50/50 estão aptos a atuarem como cátodos.

Figura 5.21 – Diagrama de Arrhenius, para compósito 25/75. As medidas foram realizadas nas atmosferas de ar (H₂O) e ar (D₂O).



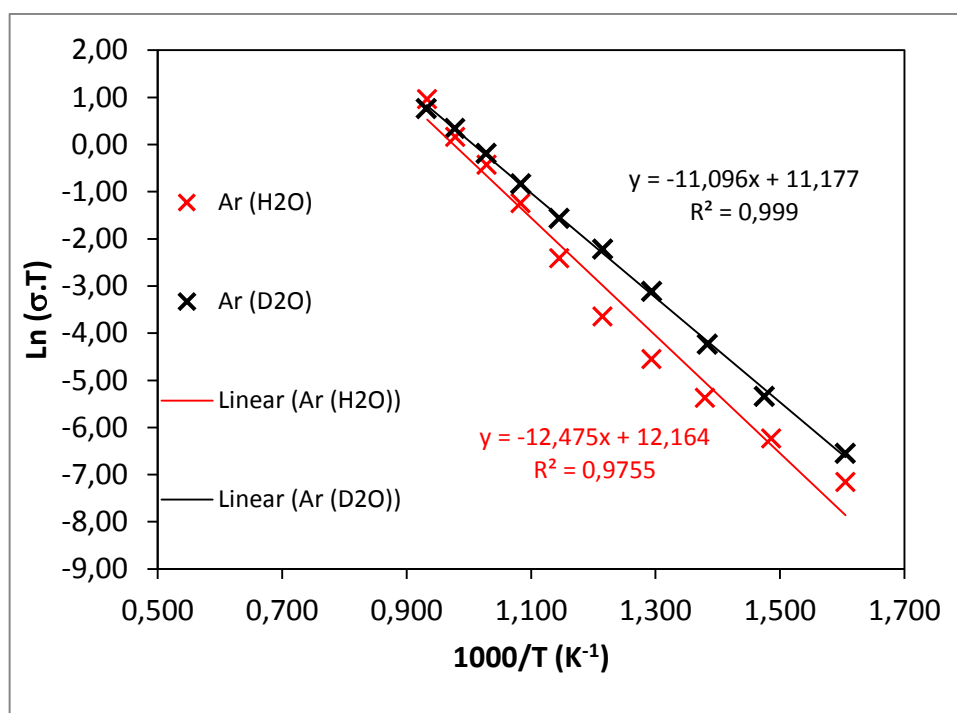
Fonte: O autor.

Figura 5.22 – Diagrama de Arrhenius, para compósito 50/50. As medidas foram realizadas nas atmosferas de ar (H_2O) e ar (D_2O).



Fonte: O autor.

Figura 5.23 – Diagrama de Arrhenius, para compósito 75/25. As medidas foram realizadas nas atmosferas de ar (H₂O) e ar (D₂O).



Fonte: O autor.

Tabela 5.8 – Valores das energias de ativação calculadas a partir da condutividade total dos compósitos.

	Energia de ativação (eV)		
Atmosfera	25/75	50/50	75/25
ar (H ₂ O)	0,034	0,074	1,075
ar (D ₂ O)	0,034	0,078	0,956

Fonte: O autor.

Tabela 5.9 – Valores das condutividades dos compósitos medidas a 600°C.

	Condutividade 600°C (Scm ⁻¹)		
Atmosfera	25/75	50/50	75/25
ar (H ₂ O)	0,678	0,518	1,031x10 ⁻⁴
ar (D ₂ O)	0,679	0,504	2,399x10 ⁻⁴

Fonte: O autor.

6. CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos é possível concluir que:

- Após a calcinação dos pós de BCZY a 900°C foram identificadas as fases $\text{BaCe}_{0,2}\text{Zr}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) com estrutura cúbica do grupo espacial Pm-3m e a fase BaCO_3 com estrutura ortorrômbica do grupo espacial Pmcn. A fase BaCO_3 não apareceu na calcinação a 1400°C. Para a perovisquita LNC foi identificada apenas a fase $\text{LaCr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ (LNC) com uma estrutura romboédrica do grupo espacial R-3c. Estes resultados mostram que a síntese dos pós por meio do método Pechini modificado foi efetiva para gerar as perovisquitas BCZY e LNC.
- A mistura nas relações em peso de 25/75, 50/50 e 75/25 de BCZY/LNC, apresentaram após sinterização a 1400°C a formação das fases majoritárias dos compostos isolados. O compósito 25/75 apresentou além das fases majoritárias uma pequena quantidade de uma terceira fase não identificada a qual foi associada a decomposição do BCZY. Além das fases majoritárias e desta terceira fase associada a decomposição do BCZY, os 50/50 e 75/25 apresentaram também uma fase formada por BaO. Estes resultados mostram que é possível a formação de um compósito utilizando o BCZY e o LNC.
- A temperatura de sinterização de 1400°C por 4h foi suficiente para gerar uma porosidade adequada para a formação de eletrodos.
- Os compósitos estudados apresentam boa estabilidade na presença de atmosfera rica em CO_2 , a qual é uma característica importante para um material ser utilizado como eletrodo.
- Os compósitos 25/75 e 50/50 apresentam, respectivamente, condutividade elétrica de 0,68 (S/cm) e 0,52 (S/cm) a 600°C em atmosfera com ar umidificado, as quais são compatíveis com a aplicação como catodo. O compósito 75/25 apresentou uma condutividade de $1,03 \times 10^{-4}$ (S/cm) a qual é incompatível com aplicação como eletrodo.

- As medidas de condutividade elétrica mostraram o compósito 25/75 possui apenas condutividade eletrônica, pois não há percolação da fase BCZY, impedindo que ocorra a condutividade protônica.
- O compósito 50/50 apresentou a percolação tanto da fase BCZY, quanto da fase LNC, demonstrando possuir condutividade mista protônica-eletrônica.

7. TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolvimento de novas composições variando entre as já estudadas (25/75 e 50/50);
- Melhoria no refinamento das composições;
- Estudar a deposição das composições como eletrodo;
- Realizar medidas de potência utilizando os eletrodos;
- Determinar coeficiente de dilatação dos eletrodos e eletrólito.

8. REFERÊNCIAS

- [1] N3E NÚCLEO DE ESTUDOS ESTRATÉGICOS DE ENERGIA. **Energia no Mundo: Matrizes energéticas, matrizes elétricas e indicadores**. Brasil, Ministério de Minas e Energia. Brasília, 2013.
- [2] O' AYRE, R. P. et al. **Fuel Cell Fundamentals**. 2^a Ed. New York: John Wiley & Sons, 2009.
- [3] HUANG, K.; GOODENOUGH, J. B. **Solid Oxide Fuel Cell Technology: Principles, Performance and Operations**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2009.
- [4] **Fuel Cell Handbook**. 7.ed. Morgantown: EG&G Technical Services, Inc., November, 2004.
- [5] W. Sun, Z. Tao, Z. Shi, L. Yan, Z. Zhu, W. Liu. **Fabrication of BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-δ}-Based Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells Co-Fired at 1,150 °C**. Fuel Cells, v.10, n.6, p. 1108–1113, 2010.
- [6] HOFFMANN, P. **Tomorrow's Energy: Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet**. Massachusetts: The MIT Press, 2001.
- [7] MINH, N.Q. **Ceramic Fuel Cells**. Journal of the American Ceramic Society, v. 76, n. 3, p. 563 – 88, 1993.
- [8] WENDT, Hartmut; GÖTZ Michael; LINARDI, Marcelo. **Tecnologia de Células a Combustível**. Química Nova, 23 (4) 538-546, 2000.
- [9] JR. CALLISTER, W. D.. **Materials science and engineering: an introduction**. New York : John Wiley & Sons, 1996.
- [10] AGOSTINHO, S. M. et al. **O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo**. Quim. Nova. v. 27, n. 5, p. 813 - 817, 2004.
- [11] O'HAYRE, R. et al. **Fuel Cell Fundamentals**. United States of America: John Wiley & Sons, 2009.
- [12] AMADO, R. S. et al. **Pilhas a Combustível de Óxido Sólido: Materiais, Componentes e Configurações**. Quim. Nova. v.30, n.1, p. 189-197, 2006.
- [13] STAMBOULI, A. B.; TRAVERSA, E. **Fuel cells, an alternative to standard sources of energy**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v 6, p. 297–306. 2002.
- [14] Willians, M. C.; **Fuel Cell Handbook**, 6th ed., U. S. Department of Energy: West Virginia, EG&G Technical Services, Inc.; 2002.
- [15] WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. **Tecnologia de Células a Combustível**. Química Nova, 23 (4), 2000. 538-546.

- [16] CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. **Fuel Cells: Fundamentals and Applications**. Fuel Cells, 1, 2001. 5-39.
- [17] LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel Cell Systems Explained**. 2^a Ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.
- [18] MOGENSEN, M., KAMMER, K., **Conversion of hydrocarbons in solid oxide fuel cells**. Annu. Rev. Mater. Res., Vol. 33, pp 321–33, 2003.
- [19] YOKOKAWA, H., **Understanding materials compatibility**. Annu. Rev. Mater. Res., Vol. 33, PP 581– 610, 2003.
- [20] SINGHAL, S.; KENDALL, K. **High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications**. Oxford: Elsevier, 2003.
- [21] T. TAKAHASHI and H. IWAHARA, **Rev. Chemischer Informationsdienst**, 17, 243–253, 1980.
- [22] H. IWAHARA, H. UCHIDA, K. ONO and J. OGAKI, **Journal of the Electrochemical Soc.**, 135, 529–533, 1988.
- [23] H. IWAHARA, H. UCHIDA and N. MAEDA, **J. Power Sources**, 7, 293–301, 1982.
- [24] EG&G TECHNICAL SERVICES, I. **Fuel Cells Handbook**. U.S. Department of Energy. Morgantown, West Virginia. 2004.
- [25] ANDÚJAR, J M; SEGURA, F.; **Ren. and Sust. En. Rev.**; 2009, 13, 2309.
- [26] LINARDI, M.; **Introdução a ciência e tecnologia de células a combustível**. São Paulo, SP:ArtLiber Editora, 2010.
- [27] VILLULLAS, H. M; TICIANELLI, E. A; GONZALEZ, E. R. **Química Nova Na Escola**. Nº15, maio 2002.
- [28] DE FLORIO, D. Z. et al. **Materiais Cerâmicos para Células a Combustível**. Cerâmica, 50, 2004. 275-290.
- [29] HUEBNER, W.; REED, D. M.; ANDERSON, H. U. **Solid Oxide Fuel Cell Performance Studies: Anode Development**. VI SOFC International Symposium, The Electrochemical Society Proceedings vol. 99-19, 1999. 503-512.
- [30] FABBRI, E. et al. **Does the increase in Y-dopant concentration improve the proton conductivity of $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ fuel cell electrolytes**. Solid State Ionics, v.181. p. 1043–1051, 2010.
- [31] ZHU, W. Z.; DEEVI, S. C. **Development of Interconnect Materials for Solid Oxide Fuel Cells**. Materials Science and Engineering A, 348, 2003. 227-243.

- [32] BADWAL, S. P. S. **Stability of Solid Oxide Fuel Cells Components**. Solid State Ionics, 143, 2001. 39-46.
- [33] MARK, L. **Crystal Structure and Defect Properties in Ceramic Materials**. London, 2005. Tese (Doutorado em Filosofia) - Imperial College of Science, Technology and Medicine.
- [34] O'HAYRE, R. **Fuel Cell Fundamentals**. United States of America: John Wiley & Sons, 2009.
- [35] A.J. Burggraaf, L. Cot. **Fundamentals of inorganic membrane science and technology**, Elsevier, Amsterdam; New York, 1996.
- [36] SUN, W. et al. **Fabrication of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ}-Based Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells Co-Fired at 1,150 °C**. Fuel Cells, v.10, n.6, p. 1108–1113, 2010.
- [37] W.S. Yang, H.H. Wang, Y. Cong, **Oxygen permeation study in a tubular Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} oxygen permeable membrane**, J Membrane Sci, 210 (2002) 259-271.
- [38] MORA, N. D. (Prof.). **Apostila de Materiais Elétricos** - Cap 7: Defeitos cristalinos. Laboratório de Materiais - Unioeste Foz do Iguaçu, 2012. Disponível em: <<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap7.pdf>>. Acesso em: 18/05/2015.
- [39] GRANDINI, C. R. (Prof.). **Imperfeições em Arranjos Atômicos**. POSMAT - Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. UNESP, 2006. Disponível em: <http://wwwp.fc.unesp.br/~betog/web/2006/cm_aula4_2006.pdf>. Acesso em: 18/05/2015.
- [40] BARSOUM, M.W. **Fundamentals of Ceramics**. London: Institute of Physics Publishing, 2003.
- [41] CALLISTER, W. D., Jr., **Materials Science and Engineering**: Na Introduction, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
- [42] CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials**: Science and Engineering. United States of America: Springer Verlag, 2007.
- [43] VANVLACK, L.H. **Princípios de Ciência dos Materiais**. Brasil: Edgard Blücher, 2000.
- [44] AMADO, R. S. et al. **Pilhas a Combustível de Óxido Sólido**: Materiais, Componentes e Configurações. Quim. Nova. v.30, n.1, p. 189-197, 2006.
- [45] SAWANT, P. et al. **Synthesis, stability and conductivity of BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-δ} as electrolyte for proton conducting SOFC**. International journal of hydrogen energy, v 37, p. 3848 - 3856, 2012.

- [46] HAGEN J. **Industrial Catalysis: A Practical Approach**. 2.ed. Germany: Wiley-VCH, 2006.
- [47] SUN, W. et al. **Evaluation of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based proton-conducting solid oxide fuel cells fabricated by a one-step co-firing process**. *Electrochimica Acta*, v.56, p. 1447–1454, 2011.
- [48] SUN, W. et al. **Fabrication of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -Based Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells Co-Fired at 1,150°C**. *Fuel Cells*, v.10, n.6, p.1108-1113, 2010.
- [49] XIE, K. et. al. **A simple and easy one-step fabrication of thin $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte membrane for Solid Oxide Fuel Cells**. *Journal of Membrane Science*, v. 325, p. 6-10, 2008.
- [50] SUN, W. et al. **Bilayered $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ electrolyte membranes for solid oxide fuel cells with high open circuit voltages**. *Journal of Membrane Science*, v.476. p. 394–398, 2015.
- [51] ZHAO, L. et al. **$\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as an electronic blocking material for microtubular Solid Oxide Fuel Cells based on doped ceria electrolyte**. *Electrochemistry Communications*, v.13, p. 450–453, 2011.
- [52] LIN, B. et al. **In situ screen-printed $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte-based protonic ceramic membrane fuel cells with layered $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ cathode**. *Journal of Power Sources*, v.186, p. 446-449, 2009.
- [53] TAO, Z. et al.. **Preparation of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ thin membrane based on a novel method-drop coating**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.39. p. 16020-16024, 2014.
- [54] ZHAO, L. et al. **In situ drop-coated $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte-based proton-conductor Solid Oxide Fuel Cells with a novel layered $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ cathode**. *Journal of Power Sources*, v.194, p. 291–294, 2009.
- [55] SUN, W. et al. **Optimization of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based proton-conducting solid oxide fuel cells with a cobalt-free proton-blocking $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ composite cathode**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.36. 2011.
- [56] TADOKORO, S. K.; MUCCILLO, E. N. S. **Zircônia tetragonal policristalina. Parte I: Síntese e caracterização**. *Cerâmica*, v.46, n.300, 2000.
- [57] TAO, S.; IRVINE, J. T. S. **A redox-stable efficient anode for solid oxide fuel cells**. *Nature Materials*, 2, 2003. 320-323.
- [58] DING, H. et al. **$\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ proton-conducting electrolyte prepared by gel-casting for low-temperature Solid Oxide Fuel Cells**. *Journal of Alloys and Compounds*, v.474, p. 364–369, 2009.

- [59] BOUKAMP, B. A. **The amazing perovskite anode**. *Nature Materials*, 2, 2003. 294-296.
- [60] ISHIHARA, Tatsumi. **Perovskite Oxides for Solid Oxide Fuel Cells**. New York: Springer, 2009.
- [61] ZHA, S. et al. **Electrical properties and sulfur tolerance of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ under anodic conditions**. *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 2005. 1844-1850.
- [62] HUANG, Y. et al. **Double perovskite as anode materials for solid oxide fuel cells**. *Science*, 312, 2006. 254-257. 94.
- [63] MARINA, O. A.; CANFIELD, N. L.; STEVENSON, J. W. **Thermal, electrical and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate**. *Solid State Ionics*, 149, 2002. 21-28.
- [64] CANALES-VÁZQUEZ, J.; TAO, S.; IRVINE, J. T. S. **Electrical properties in $\text{La}_2\text{Sr}_4\text{Ti}_6\text{O}_{19-\delta}$: a potential anode for high temperature fuel cells**. *Solid State Ionics*, 159, 2003. 159-165.
- [65] RUIZ-MORALES, J. C. et al. **Disruption of extended defects in solid oxide fuel cell anodes for methane oxidation**. *Nature*, 439, 2006. 568-571.
- [66] GRIECO, E. M. et al. **Catalytic cracking of tar with perovskite catalysts**. *Processes and Technologies for a Sustainable Energy*. Ischia, 2012. p. 7.
- [67] GRIECO, E. M.; GERVASIO, C.; BALDI, G. **Lanthanum–chromium–nickel perovskites for the catalytic cracking of tar model compounds**. *Fuel*, 103, 2013. 393-397.
- [68] ZHANG, G. J. et al. **Synthesis and crystal structure of $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Cr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x=0,0.1,0.5$) and electric conductivity of $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$** . *Materials Chemistry and Physics*, 73, 2002. 101-105.
- [69] HÖFER, H. E.; SCHMIDBERGER, R. **Electronic Conductivity in the $\text{La}(\text{Cr,Ni})\text{O}_3$ System**. *Journal of The Electrochemical Society*, 141, 1994. 782-786.
- [70] SFEIR, J. et al. **Lanthanum Chromite Based Catalysts for Oxidation of Methane Directly on SOFC Anodes**. *Journal of Catalysis*, 202, 2001. 229-244.
- [71] VERT, V. B. et al. **Redox Stability and Electrochemical Study of Nickel Doped Chromites as Anodes for H_2/CH_4 -fueled Solid Oxide Fuel Cells**. *Applied Catalysis B: Environmental*, 115-116, 2012. 346-356.
- [72] YANG, J. **Structural analysis of perovskite $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ by Rietveld refinement of X-ray powder diffraction data**. *Acta Crystallographica*, B64, 2008. 281-286.

- [73] STOJANOVIĆ, M. et al. **Synthesis and Characterization of $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ Perovskite Oxide Catalysts**. Journal of Catalysis, 165, 1997. 315-323.
- [74] STOJANOVIĆ, M. et al. **Reaction Kinetics of Methane Oxidation over $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ Perovskite Catalysts**. Journal of Catalysis, 166, 1997. 324-332.
- [75] PECHINI, M. P. U.S. **Patent nº 3.330.697**, 1967.
- [76] Ouba, A.K. **Síntese e caracterização de $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{d-3}$ para utilização em células a combustível**. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais). UEPG, Ponta Grossa, 2016.
- [77] PAIVA-SANTOS, C.O. **Aplicações do Método de Rietveld**. Instituto de Química da UNESP, 2001.
- [78] YANG, J. **"Structural analysis of perovskite $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ by Rietveld refinement of X – ray powder diffraction data "** Acta Crystallographica Section B, vol. 64, pp. 281- 286, 2008.
- [79] Download em <https://www.ill.eu/sites/fullprofl>. Acesso em: 23/10/2016.
- [80] STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application**. New York: John Wiley and Sons, 2004.
- [81] MORAIS, A. et al. **Caracterização de Espectroscopia de Infravermelho de Extratos Orgânicos de *Aspidosperma pyrifolium* Mart. (PEREIRO)**. IX Congresso de Iniciação Científica do IFRN, 2013.
- [82] N. Taniguchi, C. Nishimura and J. Kato, **Solid State Ionics**, 2001, 145, 349–355.
- [83] E. Fabbri, et al. **Solid State Ionics**, 2008, 179, 558–564.
- [84] MOTHÉ, C.G. & AZEVEDO, A.D.; **Análise Térmica de Materiais**. I-editora, São Paulo – SP, 300p., 2002.
- [85] WINEFORDNER, J. D., ELVING, P. J., KOLTHOFF, I. M., DOLLIMORE, D., and DUNN, J., **Treatise on Analytical Chemistry**, Thermal Methods: John Wiley & Sons, 1993.
- [86] EWING, G. W., **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo: Edgard Blucher, 1972.
- [87] JONES, J. T. and BERARD, M. F., **Ceramics: Industrial Processing and Testing**: Iowa State University Press, 1972.
- [88] E. BARSOUKOV and J.R. MACDONALD, **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications** (WilleyInterscience, Hoboken, New Jersey, 2005).

- [89] NASANI, N.; DIAS, P. A. N.; SARAIVA, J. A.; FAGG, D. P. **Synthesis and conductivity of Ba(Ce, Zr, Y)O₃ solid electrolytes for PCFCs by new nitrate-free combustion method**, v. 8, p. 0–9, 2013.
- [90] MCMURRY, John. **Química orgânica**; tradução da 6ª edição norte-americana. São Paulo: Cengage Learning, 2008.
- [91] B.A. Horri, P. Ranganathan, C. Selomulya, H. Wang. **Characteristics of Ni/YSZ ceramic anode prepared using carbon microspheres as a pore former** *international journal of hydrogen energy* 37. (2012) 15311 e 15319.
- [92] Kim M, Lee J, Han JH. **Fabrication of anode support for solid oxide fuel cell using zirconium hydroxide as a pore former**. *J Power Sources* 2011; 196:2475e82.
- [93] C. Zuo, S. Zha, M. Liu, M. Hatano and M. Uchiyama, **Adv. Mater.**, 2006, 18, 3318–3320.
- [94] S.P. Jiang, L. Liu, K.P. Wong, P. Wu, J. Li, J. Pu, J. **Power Sources**, 176 (2008) 82.
- [95] R. C. T. Slade and N. Singh, **Solid State Ionics**, 1991, 46, 111–115.
- [96] S. Tao, J.T.S. Irvine, **Solid State Ionics** 179 (2008), 725.
- [97] WENDLER, L. P.; **Síntese e caracterização de pós cerâmicos com composição LaCr_{0,5}Ni_{0,5}O₃ baseado no método Pechini para ânodo de células a combustível de óxido sólido**. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais). UEPG, Ponta Grossa, 2014.